



Trabajo Final de Grado

LICENCIATURA EN QUÍMICA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

[Facultad de Ciencias Exactas]

Adsorción de Ciprofloxacina sobre Óxidos Biomórficos

Autor: Martín Gil

Director: Dr. Miguel Andrés Peluso

Tutor: Lic. Franco Dubois

Miembros del Jurado:

Dr. Jorge Sambeth

Dr. Matías Rafti

- Año 2022 -

Agradecimientos

Inicio este trabajo agradeciendo a mis padres, Silvia y Manuel, por apoyarme en esta decisión desde el comienzo. A mis hermanos, Luciano y Juan, por incentivarme en lo personal y lo académico. A mi tía Liliana y mis padrinos, Gabriela y Pablo.

A Cintia, mi pareja, por acompañarme en el día a día, brindándome ánimo, paciencia y cariño.

A mis amigos con los que compartimos diversas ideas, debates y mesas de rol, tanto así por brindarme excelentes momentos con su compañía, en especial a Luciano y Andrés. A Estefanía, Jaqueline y Leticia por su colaboración en las revisiones de este trabajo.

Al Dr. Andrés por guiarme como director tanto en este trabajo, como en el trabajo experimental realizado sobre la misma línea para la beca; así como al Lic. Franco, mi tutor.

Finalmente, dedico este trabajo a Luis Raimundo Sillón, aquel más cercano a un abuelo con quien compartí junto a mis hermanos en lo raudo y efímero de la infancia, donde su memoria me ha inspirado en la ciencia.

¡Gracias a todos!

Resumen

En los últimos años, diversos autores han detectado la presencia de contaminantes emergentes tanto en los cursos de aguas como en las aguas tratadas con los métodos tradicionales en las plantas de tratamiento. Muchos de estos compuestos, así como sus metabolitos, pueden tener un impacto adverso en la salud humana y la vida silvestre, incluso en concentraciones trazas. La ciprofloxacina resulta uno de los tantos contaminantes emergentes cuya presencia en el medio ambiente ha sido motivo de investigación por ser detectado con mayor frecuencia, teniendo una alta solubilidad acuosa en diversas condiciones de pH y una mayor estabilidad en los sistemas de suelo y aguas residuales.

La liberación de ciprofloxacina en el ecosistema o en los efluentes de aguas residuales, debido a un metabolismo incompleto en humanos o proveniente de los efluentes de las fábricas de medicamentos, es causa de contaminación, pudiendo ser origen de muchas enfermedades humanas. La degradación de la misma da lugar a compuestos persistentes y no degradables en el ambiente, resultando en su eliminación parcial en el tratamiento de aguas residuales en las plantas de tratamiento. Por lo tanto, el estudio de técnicas de eliminación de ciprofloxacina en corrientes acuosas toma una mayor importancia, aplicándose el uso de adsorbentes, y más recientemente sobre óxidos preparados a partir de matrices biológicas, también llamados materiales biomorficos.

En esta reseña bibliográfica se hace un listado, a modo de guía, sobre aspectos generales de estos contaminantes emergentes y sus métodos comunes de eliminación, en particular y más específicamente de la ciprofloxacina. Posteriormente se enumeran los diferentes aspectos de los materiales biomórficos, como su síntesis y caracterización, así como las diferentes bio-plantillas con las que se han experimentado durante años; al ser algunos de ellos nanopartículas, se incluyó al principio de dicho capítulo una pequeña introducción a las mismas. Finalizando con un sumario acerca de las mecánicas que rigen el proceso y los modelos de adsorción, las técnicas cuantitativas que pueden aplicarse sobre la solución de ciprofloxacina; concluyendo con distintos aspectos de los experimentos realizados por varios autores, sus relaciones con los modelos cinéticos e isothermas de adsorción más comunes, y los parámetros fisicoquímicos que influyen en el mismo proceso.

Objetivos

El Objetivo General de este trabajo es el de analizar, mediante una reseña bibliográfica, la adsorción de un contaminante emergente sobre óxidos metálicos.

Como Objetivo Específico se plantea estudiar, en función de la bibliografía, la adsorción de ciprofloxacina utilizando óxidos metálicos biomórficos como adsorbentes.

Índice

1 - Descripción General	1
1.1 Contaminantes Emergentes.....	2
1.2 Productos Farmacéuticos	4
1.3 Ciprofloxacina.....	5
1.3.1 Propiedades fisicoquímicas.....	6
1.3.2 Exposición Ambiental y Antecedentes de Concentraciones en Agua.....	7
1.3.3 Métodos de Disposición.....	9
1.4 Métodos de Eliminación de Contaminantes Emergentes	9
1.4.1 Tratamientos fisicoquímicos.....	10
1.4.2 Tratamientos biológicos.....	12
1.4.3 Tratamientos avanzados.....	13
2 - Síntesis y Caracterización de Materiales Biomórficos.....	14
2.1 Nanomateriales.....	15
2.1.1 Conceptos fundamentales	15
2.1.2 Clasificación	16
2.2 Materiales Biomórficos.....	17
2.3 Técnicas de Síntesis	17
2.3.1 Impregnación	19
2.3.2 Hidrotermal.....	21
2.3.3 Proceso sol-gel.....	21
2.4 Bio-Plantillas.....	23
2.5 Técnicas de Caracterización de Materiales Biomórficos.....	26
2.5.1 Difracción de Rayos X [XRD].....	26
2.5.2 Espectroscopia Láser Raman [RLS]	28
2.5.3 Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X [XPS]	28
2.5.4 Espectroscopia de Absorción de Rayos X [XAS].....	29
2.5.5 Método de Punto Simple BET	30
2.5.6 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier [FT-IR]	31
2.5.7 Microscopia Electrónica de Barrido [SEM].....	31
2.5.8 Microscopia Electrónica de Transmisión [TEM].....	33

3 - Adsorción de Ciprofloxacina	36
3.1 Fundamento de la Adsorción	37
3.2 Isotermas de Adsorción.....	37
3.2.1 Langmuir	39
3.2.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	41
3.2.3 Freundlich.....	43
3.3.4 Temkin.....	44
3.2.5 Sips	45
3.2.6 Redlich-Peterson.....	46
3.3 Técnicas Cuantitativas	46
3.3.1 Espectrofotometría Ultravioleta – Visible	46
3.3.2 Cromatografía Líquida.....	47
3.4 Experimentos de Adsorción	49
3.4.1 Procedimiento	49
3.4.2 Cinéticas	49
3.4.5 Isotermas.....	52
3.5 Efecto del pH en el Proceso de Adsorción	53
4 - Conclusiones	56
Referencias Bibliográficas.....	58

Capítulo 1

Descripción General

1.1 Contaminantes Emergentes

Los avances tecnológicos, particularmente el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis y detección de sustancias, han permitido alertar de la presencia de contaminantes no considerados anteriormente, permitiendo así expandir la lista de contaminantes ambientales registrados.^[1] Entre estas nuevas consideraciones se encuentran compuestos tanto nuevos como preexistentes pero cuyos valores de concentración se vieron incrementados a lo largo de las últimas décadas en los cuerpos de agua, y parte de este aporte se debe también a la síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos ya existentes.^[2]

“Contaminante Emergente” (CE) es un término que se esgrime para denominar a una amplia variedad de compuestos químicos sin origen ni naturaleza química específica, cuya presencia en el medio ambiente puede o no ser anterior, pero presenta un potencial impacto no contemplado anteriormente. Uno de los ejes principales del interés en estos compuestos es la limitada información disponible sobre el efecto que pueden causar en la salud humana y en el ecosistema, dado que algunos de ellos no se encuentran incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas. Además, la disponibilidad de métodos para su análisis puede ser nula o limitada dependiendo del compuesto.

Una característica destacada de este grupo es que sus altas tasas de transformación y/o remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente, por lo que no necesitan persistir en el medio ambiente para alterar sus sistemas.^[3] En algunos casos suelen ser moléculas biológicamente muy activas, por lo que aún en bajas concentraciones acarrear efectos adversos que pueden ser directos, tanto sobre individuos, poblaciones o comunidades, o indirectos, apoyados por la bioconcentración y la biomagnificación que ocurren en las redes tróficas de los ecosistemas.

Estos compuestos entran en el ambiente a través de ciertas fuentes y vías, principalmente por aguas residuales de tipo doméstico e industrial de las plantas de tratamiento, de los efluentes hospitalarios, de las actividades agrícolas y ganaderas y de los tanques sépticos. Esta clase de contaminantes fluyen en procesos como la percolación o escorrentía pudiendo migrar rápidamente desde los medios terrestres o acuáticos superficiales, y acumularse en otros

compartimentos ambientales como los acuíferos o los sedimentos. También forman matrices como biosólidos-rellenos sanitarios, efluentes de plantas depuradoras, unidades de producción ganadera intensiva, acuicultura, y demás actividades.^[1]

La lista de clases de CE que demandan una mayor y más urgente atención se pondera en base a la escasez tanto de datos ambientales y ecotoxicológicos como de métodos para su análisis, considerando también las posibles consecuencias de su presencia en el medio ambiente. La misma se puede resumir de la manera siguiente:

- Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCP - Pharmaceuticals and Personal Care Products).
- Plastificantes y aditivos industriales.
- Retardantes de llama bromados.
- Compuestos perfluorados.
- Pesticidas polares.
- Drogas de abuso.
- Nanopartículas (NP).
- Cloroalcanos.
- Metabolitos y productos de degradación de las clases de sustancias anteriores.

En esta lista se incluye una amplia variedad de productos de uso diario con aplicaciones tanto industriales como domésticas, y la adición y la prioridad en las legislaciones para el agua se puede asociar al descubrimiento de productos de degradación tóxicos en caso de no ser considerados. Muchos de ellos son disruptores endocrinos, lo que implica que una exposición a los mismos puede dar lugar a alteraciones en el crecimiento, desarrollo, reproducción y comportamiento de los organismos vivos; la más alarmante y mejor documentada es la feminización en organismos acuáticos superiores.^{[2][3]}

El estudio de estos compuestos se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA) y la Comisión Europea.

1.2 Productos Farmacéuticos

Estos compuestos pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse, afectando al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica. Dichos movimientos dependen ampliamente de las propiedades fisicoquímicas de los fármacos, sus metabolitos, los productos de degradación, y las características de los suelos. Estas preocupaciones evidenciaron, en las últimas décadas, la necesidad de conocer las rutas metabólicas de cada uno de estos, tanto para determinar como para tratar el origen de su toxicidad.

Las vías principales de ingreso de los productos farmacéuticos en el medio ambiente son a través de la excreción humana, la eliminación directa e indirecta de productos no utilizados sobre el mismo y el uso agrícola. En una escala mundial, los fármacos mayormente usados y presentes en el medio ambiente son:^{[2][3]}

Analgésicos. Son aquellos con los que la población ejerce comúnmente la automedicación, exhibiendo uno de los mayores consumos en el mundo; el Diclofenac y el Ácido Acetil Salicílico (Aspirina) se reportan presentes en aguas residuales municipales; mientras que el Naproxeno, el Ibuprofeno y el Paracetamol se reportan en aguas residuales hospitalarias.

Medios de contraste en rayos X: Son compuestos muy persistentes, no resultan eliminados en las plantas de tratamiento, y alcanzan fácilmente las aguas subterráneas por percolación a través de suelos.

Citostáticos: Presentan una gran potencia farmacológica, además de estar asociados con frecuencia a propiedades carcinogénicas, mutagénicas o embriogénicas, además de no ser eliminados eficientemente en los procesos de depuración.

Estrógenos: Responsables de la aparición de fenómenos de feminización, hermafroditismo, y disminución de la fertilidad en cuerpos de agua. Son utilizados como anticonceptivos y para el tratamiento de desórdenes hormonales.

Antihipertensivos: Constituyen un grupo muy amplio y dentro de ellos se destacan los Calcio-Antagonistas, los inhibidores de la enzima convertidora de Angiotensina y los Beta-Bloqueadores. Son usados muy frecuentemente ya que la hipertensión arterial es la condición cardiovascular más común en el mundo.

Antibióticos: Su efecto contra microorganismos patógenos en animales y humanos, así como su uso para la preservación de alimentos, han incrementado su producción y consumo a lo largo de los años, llevando a grandes descargas sobre los cuerpos de agua; en ciertos casos presentan manifestaciones de resistencia microbiana en las zonas de estudio. Hay evidencia de la presencia de residuos de antibióticos en el ambiente y su implicación en los mecanismos de defensa propios de los organismos vivos; esto se atribuye fundamentalmente a la posibilidad de que se desarrollen cepas bacterianas resistentes, volviendo a estos compuestos ineficaces para el fin para el que fueron diseñados.

1.3 Ciprofloxacina

La ciprofloxacina (CIP) es un antibiótico perteneciente al grupo de las Quinolonas de segunda generación, es decir, un agente quimioterapéutico sintético (no producido por microorganismos) que actúa sobre bacterias grampositivas y gramnegativas (a diferencia de los de primera generación que solo actúan sobre grampositivas). Es un agente antibacteriano de efecto rápido que no presenta resistencia cruzada con las penicilinas, cefalosporinas, tetraciclinas y aminoglucósidos (dado que han desarrollado métodos de supervivencia eficaces frente a distintos tipos de moléculas antimicrobianas con uno o varios mecanismos de acción similares.), y que actúa por inhibición de la ADN-girasa bacteriana, interfiriendo en la replicación del ADN. En forma oral, combina una biodisponibilidad elevada con gran penetración tisular que permite su empleo como monoterapia o en combinación con otros antibióticos, se lo indica para tratar infecciones de las vías respiratorias tales como: bronconeumonía, neumonía lobar, bronquitis aguda, bronquiectasias, empiema, infecciones genitourinarias, gastrointestinales u osteoarticulares.^[4]

1.3.1 Propiedades fisicoquímicas

La CIP se vende comercialmente como “clorhidrato de ciprofloxacina monohidratado” [ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(1-piperazinil)-1,4-dihidro-3-quinolinacarboxílico, monoclorhidrato, monohidrato], y la información sobre sus propiedades fisicoquímicas y biológicas se puede obtener a partir de base de datos de los Institutos Nacionales de la Salud (NIH) de los Estados Unidos^[5]. Esta cuenta con una fórmula molecular $C_{17}H_{18}F-N_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$, un peso molecular de 385,82 g/mol y una estructura molecular esquematizada en la Figura 1.

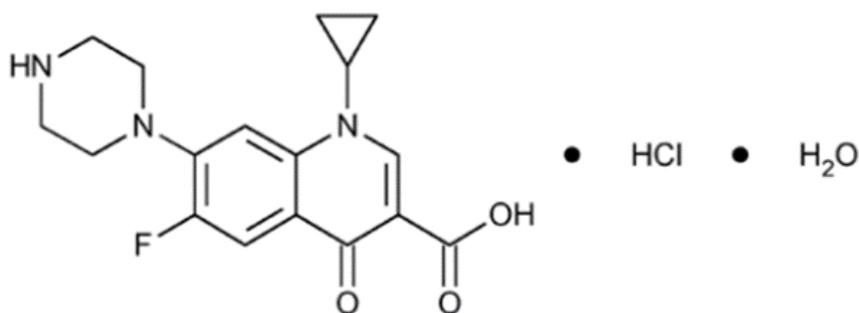


Figura 1: Estructura molecular de la CIP comercial.^[5]

La CIP es un compuesto anfótero cuyos valores de pKa son de 6,09 para el grupo ácido carboxílico y 8,74 para el Nitrógeno del anillo de piperazina, a pHs mayores a 6,09 el ácido se va a disociar mientras que a pHs menores a 8,74 el Nitrógeno se va a protonar, la CIP conforma entonces un zwitterion; estas diferentes formas y su relación con el pH se representan en la Figura 2. Se ha demostrado que la presencia de especies férricas disueltas y ligadas a la superficie inducen desprotonación del grupo carboxílico a valores de pH menores que el pKa de 6,09. Aquellas soluciones acuosas de Clorhidrato de CIP que tienen un pH de 1.5-7.5 son estables por al menos 14 días a temperatura ambiente.

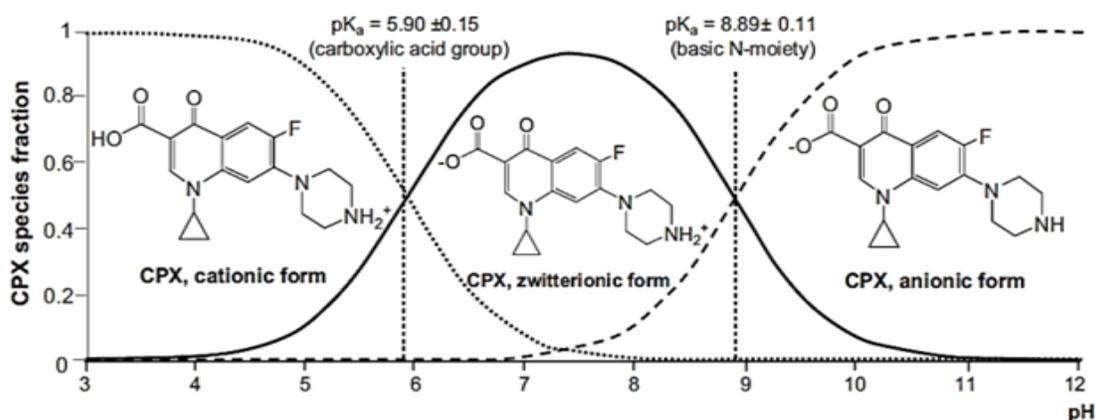


Figura 2: fracción molar de la CIP en función del pH, y sus formas asociadas.^[5]

1.3.2 Exposición Ambiental y Antecedentes de Concentraciones en Agua

La producción y uso de la CIP como un antibiótico puede resultar en su liberación al ambiente a través de varias corrientes de residuos y efluentes. La exposición laboral a la CIP puede darse a través de inhalación y contacto dérmico con este compuesto en lugares de trabajo donde la misma CIP es producida o usada. En cambio, la población general puede presentar una exposición por vía de la ingestión o contacto dérmico en aguas contaminadas, así como por la cadena trófica en una baja proporción.

Algunas de las propiedades de la CIP expresadas en la Tabla 1, permiten definir que el principal destino ambiental será el acuático: la CIP se absorbe en sólidos suspendidos y en sedimentos [Koc alto], encontrándose en forma de ion en condiciones de agua cercanas a pH 7 [ambos valores de pKa rodean este pH], descartando también la volatilización desde el agua o superficies de suelo húmedo [Presión de vapor baja]. Su potencial para bioconcentrarse en organismos acuáticos es posible en una baja magnitud [FBC mayor y cercano a uno], y alta sorción a los suelos previene la lixiviación hacia aguas superficiales y subterráneas, esto último debido a que la sorción de los ácidos carboxílicos de la CIP y otras fluoroquinolonas parece ocurrir a través de enlaces iónicos.

Propiedad	Valor estimado para CIP	Referencia
<u>Presión de vapor</u>	2,85x10 ⁻¹³ mm de Hg [a 25 °C]	Bajo potencial para volatilizarse dado que su valor es menor a 1,0x10 ⁻⁸ mm de Hg.
<u>Solubilidad en agua</u>	36 mg/ml [a 25 °C y en forma de Clorhidrato de CIP]	Soluble en agua y en ácido clorhídrico diluido a concentración 0,1N; además de ser prácticamente insoluble en Etanol.
<u>Coeficiente de adsorción de carbono orgánico</u> [Koc]	61.000	Un Koc mayor a 1.000 indica que el compuesto se fija con firmeza en la materia orgánica del suelo, sedimento o biota.
<u>Coeficiente de partición octanol-agua</u> [Kow]	Log Kow = 0,28 [en forma no ionizada]	Permite calcular el factor de bioconcentración (FBC), en este caso de 3, indicando el grado de concentración del contaminante en el organismo respecto al medio.

Tabla 1: Propiedades relevantes para definir el destino ambiental de la CIP.

La CIP es uno de los fármacos enmarcados por el US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program, y a partir de diferentes testeos sobre aguas subterráneas y potables no registraron su presencia, tanto en penacho de lixiviado en la pendiente de un relleno sanitario como en instalaciones en una cuenca de drenado altamente pobladas y urbanizadas. En cuanto a aguas superficiales, la CIP fue detectada a una concentración máxima de 0,03 ug/L

con una frecuencia de 2,6% en 115 muestras de agua enviadas desde una red de 139 sitios de muestreo de arroyos de EE.UU. a través de 30 estados.

En otros países, por mencionar algunos, las concentraciones medias encontradas en diferentes efluentes de aguas residuales fueron:

- Canadá: 0,118 ug/L desde 8 plantas de tratamiento en 5 ciudades.
- Alemania: 0,7-124,5 ug/L en 24 muestras colectadas desde alcantarillados principales de 5 hospitales.
- Corea del Sur: 0,728 ug/L en 12 plantas de tratamiento municipal, 0,142 ug/L en 4 granjas ganaderas, 1,98 ug/L en 4 hospitales, y 8,71 ug/L en 4 fábricas farmacéuticas; todas en sitios de muestreo localizados cerca de las principales cuencas fluviales.

1.3.3 Métodos de Disposición

Los medicamentos expirados o desechados se deben tomar cuidadosamente en regulaciones aplicables; no es apropiado desecharlos por el sistema cloacal cotidiano ni en la basura, de ser posible se deben retornar a la farmacia para un apropiado descarte considerando que sea etiquetado y empaquetado de forma segura. Alternativamente estos últimos pasos deben ser realizados por un contratista licenciado del estado que los disponga ya sea en un relleno sanitario o en un incinerador.

1.4 Métodos de Eliminación de Contaminantes Emergentes

El tratamiento de aguas aumenta en complejidad si se trata de aguas residuales principalmente debido a las características de aquellas altamente contaminadas, por lo que las mismas deben ser arduamente tratadas antes de ser reintegradas de manera segura en el medioambiente. La dilución de los efluentes de aguas residuales al ser descargados en los cuerpos de agua da como resultado una disminución significativa en la concentración de estos compuestos, ya sea por degradación o a través de la unión a la materia orgánica natural a lo largo de la orilla del río, lo que resulta en concentraciones más bajas río abajo.

Las plantas de tratamiento de aguas fueron diseñadas en un principio para el tratamiento y remoción de contaminantes y cargas de contaminación eutrofizantes, especialmente aquellos regulados, sin embargo, la aparición de nuevos micro-contaminantes sin regular (como los CE) requieren de tratamientos avanzados.

Empleando métodos convencionales en los tratamientos de aguas residuales se logra detectar la persistencia sin alteración alguna de ciertos compuestos aún después de aplicar tratamientos terciarios, demostrando la importancia de identificar y evaluar la eficiencia de otras tecnologías para el tratamiento de aguas, siempre con el fin de proponer alternativas que permitan minimizar la presencia de CE un bajo costo económico, energético y ambiental.

Los disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y de cuidado personal poseen una amplia gama de propiedades químicas y, por lo tanto, el éxito de su eliminación varía mucho en función de sus propiedades particulares. Los métodos de tratamientos para la eliminación de CE en general se pueden clasificar en tres categorías: fisicoquímicos, biológicos y avanzados.

1.4.1 Tratamientos fisicoquímicos

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos para remover CE, se encuentran procesos tradicionales de tratamientos de aguas tales como la coagulación y la floculación, sin embargo, estos se muestran incapaces de remover compuestos disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y de cuidado personal, por sí solos. Técnicas que han probado utilidad reciente en esta intención son:

Nanofiltración: Es un proceso de separación fisicoquímico que emplea membranas capaces de retener partículas con un rango de 0,1 nm - 0,001 μm , y cuyo uso se está incrementando en el campo de los tratamientos de agua y aguas residuales que la acondicionan para diferentes aplicaciones. Aun así, este proceso usado de manera individual suele ser inefectivo para la remoción de la mayoría de los CE, debido a la capacidad de retención limitada y al estancamiento de las membranas.

Los procesos de filtración con membranas deben combinarse con pretratamientos o postratamientos para producir un permeado que pueda reutilizarse, tales como etapas de coagulación o adsorción, que permitan remociones adicionales de compuestos orgánicos que juegan un papel importante en el fenómeno de estancamiento. Específicamente el carbón activado en polvo (CAP) y granular en combinación con la ultrafiltración (UF) son tecnologías prometedoras para el tratamiento de agua, en particular el dúo con la primera forma de carbón permite la remoción de compuestos de masa molar baja que no serían removidos por la membrana en solitario; sus puntos fuertes se deben a la capacidad de adsorción del CAP y a la habilidad de la membrana de UF para retener compuestos y partículas de alto peso molecular, incluyendo las mismas partículas de PAC.

Oxidación: Es un mecanismo de remoción prometedor especialmente cuando se emplea cloro u ozono, aunque requieren de una selección cuidadosa, ya que la reacción de estos reactivos produce subproductos cuyos efectos se desconocen por ahora. En particular, el ozono ha sido ampliamente usado como un oxidante en el tratamiento de agua potable, y suele ser propuesto para eliminar compuestos orgánicos en el tratamiento de aguas residuales. La molécula de ozono puede reaccionar con muchos compuestos orgánicos; particularmente aquellos insaturados o aromáticos que son capaces de descomponerse en agua para formar radicales hidroxilos, generalmente asociados con la oxidación de sustancias refractarias.

Adsorción: Estos procesos no generan subproductos indeseables en el agua potable; aunque requieren altas tasas de consumo de adsorbente en el caso de usar carbón activado para adsorber contaminantes orgánicos polares. Existen estudios que evalúan la adsorción de mezclas de varios CE sobre carbón activado en agua ultrapura y en competencia con otros adsorbentes como resinas carbonaceas o zeolitas, mostrándose con el primero una mayor eficiencia.^[7] Este será el método de remoción detallado para la CIP en el presente trabajo, teniendo en cuenta sus ventajas respecto de otras técnicas como el bajo costo, la simpleza, así como accesibilidad de materiales y equipos; por ende, este proceso y su fundamento se describirán mucho más en profundo en el Capítulo 3.

1.4.2 Tratamientos biológicos

Los tratamientos como lodos activados y filtros biológicos percoladores de goteo pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que se puede separar de la fase acuosa por sedimentación, aunque compuestos tales como esteroides o estrógenos no son completamente degradados o convertidos a biomasa; aunque el grado de nitrificación en estos tratamientos depende de varios factores (pH, oxígeno, temperatura, entre otros) para asegurar el crecimiento de bacterias nitrificantes. En general, aunque se adopta una mejor tecnología, los tratamientos biológicos solo remueven una parte del amplio rango de CE, particularmente los polares. Por estos motivos, las técnicas más utilizadas para esta remoción son:

Tratamiento con membranas: Los biorreactores con membrana combinan un proceso de degradación biológica usando un lodo activado, con una separación sólido-líquido a través de un proceso de UF; las características como la baja carga de lodos en términos de Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), fuerzan a las bacterias a una mineralización pobre de compuestos orgánicos degradables, y la larga vida de los lodos, que da a las bacterias tiempo para adaptarse a sustancias resistentes al tratamiento, instan a considerar el potencial de esta práctica en el reciclaje directo e indirecto de aguas residuales. Se debe considerar que existen pocos artículos en los que se describe el comportamiento de los CE durante el tratamiento por medio de biorreactores con membrana, motivo por el que se requieren más estudios internos.

Tratamientos combinados: Se trata de un proceso de lodo activado biológico con remoción de nutrientes, con muestras tomadas antes y después de este mismo, seguido de una ozonación, lo que resulta en una eficiencia de remoción mayor. Aunque requiere el estudio de los impactos a la exposición del mismo ozono sobre los contaminantes individuales encontrados en el efluente secundario.^[8]

1.4.3 Tratamientos avanzados

Los procesos de oxidación avanzada se emplean para eliminar diversos tipos de CE, estos consisten principalmente en la generación de cantidades suficientes de radicales hidroxilos capaces de oxidar la mayoría de estos compuestos químicos presentes en aguas residuales

La combinación de ozono con otros agentes oxidantes optimiza la degradación de productos farmacéuticos polares y metabolitos de nonilfenoletoxilato. Los tres procesos de oxidantes combinados más utilizados son la cavitación (generada tanto por medios de irradiación ultrasónica como por medio de constricciones del fluido empleando válvulas, orificios o venturis), la oxidación fotocatalítica (usando radiación ultravioleta o luz solar en la presencia de catalizadores semiconductores) y química de Fenton (usando reacciones entre iones de Hierro y peróxido de hidrógeno). La fotocatalisis heterogénea es nanoestructurada para maximizar la absorción de fotones y reactivos, las principales ventajas asociadas son el bajo precio y la estabilidad química de la mayoría de los fotocatalizadores utilizados (como TiO_2); aunque como contraparte su aplicación al tratamiento de grandes volúmenes de agua es difícil, debido al costo de la radiación artificial a través de lámparas UV eléctricas.

Filtración con membranas: Tecnologías tales como las ósmosis inversa y la nanofiltración han mostrado ser una alternativa prometedora para eliminar contaminantes; comparando entre ellas, la nanofiltración es menos efectiva que la ósmosis inversa, ya que en esta última se puede tener una remoción casi completa de contaminantes, pero su alto consumo energético le es desfavorable al momento de tenerla en cuenta. El transporte durante la nanofiltración se produce por diferentes mecanismos como convección, difusión (tamizado) y efectos de carga; la convección ocurre debido a la diferencia de presión aplicada sobre la membrana, mientras que el mecanismo de difusión ocurre debido al gradiente de concentración a través de la membrana, y efectos de carga se deben a la repulsión electrostática entre una membrana cargada y un compuesto orgánico cargado.^[3]

Capítulo 2

Síntesis y Caracterización de Materiales Biomórficos

2.1 Nanomateriales

Como una introducción adicional al escalado de los materiales biomórficos a describir, se realiza una pequeña síntesis de unas páginas sobre la base de lo que implican los nanomateriales, sus definiciones y clasificaciones generales.

El nanómetro es una unidad métrica de longitud y se define bajo el valor de $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, los materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que $1 \text{ }\mu\text{m}$ en al menos una dimensión se denominan nanomateriales y, en el Comité Técnico de la ISO referido a estos (número 229), se define la nanoescala como un rango aproximado de 1 nm a 100 nm ; especificando este mínimo para no incluir átomos o pequeños grupos de átomos como nanomateriales, aunque permite incluir materiales de mayores tamaños siempre que presente propiedades características de los mismos.^[9]

2.1.1 Conceptos fundamentales

Un aspecto único de la nanotecnología es la enorme razón de superficie respecto al volumen presente en muchos materiales en nanoescala, que propicia la aparición de nuevos efectos mecánico-cuánticos y cambios en varias propiedades físicas cuando se compara con sistemas macroscópicos; esto último posibilita el desarrollo de aplicaciones únicas. Las nuevas propiedades de los nanomateriales son el sujeto de la investigación nanomecánica, sus actividades catalíticas revelan novedosas propiedades en la interacción con los biomateriales. Existen tres categorías básicas de nanomateriales desde el punto de vista comercial y de desarrollo: óxidos metálicos, nanoarcillas y nanotubos de carbono.

En la escala nanométrica, las interacciones más consideradas en este campo son las electrostáticas, de Van der Waals, brownianas y cuánticas, teniendo en cuenta los movimientos y equilibrios en los ecosistemas además de los posibles cambios en sus parámetros. Los materiales nanoestructurados implican conocimiento sobre el material y sobre el hueco, dado que la reactividad química se relaciona con la superficie de contacto del material, a través de la adsorción y desorción de un gas se puede determinar el volumen de porosidad e incluso modelar los mismos.^[10]

2.1.2 Clasificación

Los nanomateriales se diferencian de los materiales masivos por tener al menos una dimensión menor que 100 nm respecto a estos (que no tienen ninguna), existiendo varias formas de diferenciarlos entre sí, las más comunes son en base a:^[9]

Origen:

- Naturales: generadas en fenómenos naturales como en erupciones volcánicas.
- Sintéticas: producidos por actividad humana, pueden ser incidentales o ingenieriles.

Dimensionalidad:

- Nanolámina/nanofilm: solo una dimensión es menor que 100 nm.
- Nanotubo/nanocable: dos de sus dimensiones son menores que 100 nm.
- Nanopartícula/punto cuántico [*Quantum Dot*]: sus tres dimensiones son menores que 100 nm.

Composición:

- Materiales a base de carbono: presentan formas esféricas, elipsoidales o tubulares, sus propiedades fundamentales son su reducido peso y mayor dureza, elasticidad y conductividad eléctrica.
- Materiales a base de metales: NP de metales reactivos (como el dióxido de titanio), los cuales pueden ser a su vez *quantum dots*.
- Dendrímeros: polímeros nanométricos contruidos a modo de árbol en el que las ramas crecen sucesivamente a partir de otras; las terminaciones de cada cadena de ramas pueden diseñarse para ejecutar funciones químicas específicas.
- Materiales compuestos: combinación de NP con otras o con materiales de mayor dimensión.

2.2 Materiales Biomórficos

En el nuevo milenio, decenas sino cientos de trabajos y proyectos se han dedicado a estudiar las diferentes caras de los materiales biomórficos, su formación, su caracterización y sus funciones y alcances posibles. Recientemente, la síntesis utilizando plantillas biomórficas ha atraído una gran atención para la fabricación de nano y micro materiales y se han replicado una variedad de estructuras. Los materiales biológicos presentan arquitecturas de múltiples tamaños, que van desde la nanoescala a la macroescala, por lo general utilizando como bio-plantillas a los órganos de las plantas, debido a su amplia variedad de fuentes y precios más bajos en comparación con los tejidos de los animales y los microorganismos. Muchos óxidos metálicos se han sintetizado mediante el uso de diversas partes de plantas como moldes, y sus resultados atrajeron interés sobre el desarrollo de cerámicos con porosidad celular.^[11]

Las propiedades estructurales de los cerámicos biomórficos, como su alta área superficial, permeabilidad y estabilidad a alta temperatura, bajo peso y conductividad térmica, pueden ser particularmente útiles en aplicaciones no solo estructurales de bajo peso sino también como sensores de gases, biorreactores, portadores de catalizadores en procesos de altas temperaturas o en soportes de inmovilización para enzimas, y la porosidad y morfología de los poros pueden diseñarse según el tipo de bio-plantilla infiltrada y los parámetros de procesamiento. El propósito del diseño de materiales biomórficos es combinar la estructura diseñada naturalmente con la composición de los materiales artificiales para mejorar las propiedades y funciones de los mismos, teniendo en cuenta que las combinaciones entre materiales base y bio-plantillas permiten una mayor especificidad. A modo de ejemplo: el uso de óxidos de zinc o estaño en materiales biomórficos sensores se sustenta en la sensibilidad de ambas bases como hacia gases tóxicos o combustibles^{[12][13]}; mientras que para la fotocatalisis serán más importantes óxidos biomórficos de cerio, cobalto, titanio y zirconio, teniendo en cuenta las propiedades catalíticas de estos óxidos base.^{[14][15][16]}

2.3 Técnicas de Síntesis

El principio de procesamiento de las tecnologías de bio-modelado es tratar las fibras naturales con una solución acuosa de cationes metálicos y aplicar un tratamiento térmico a altas

temperaturas para formar cerámicos biomórficos. Un tratamiento térmico necesario en las diferentes etapas de la incorporación de la solución inorgánica a la bio-plantilla (dependiendo del método) consiste en el secado, llevado a cabo a menos de 100 °C y en unas 24 horas para una pieza grande, cuyo propósito es eliminar el agua del material antes de ser sometido a altas temperaturas. El paso definitivo para la obtención del catalizador activo es la conversión del precursor a su estado de óxido metálico, la cual exige un control riguroso de tiempo y temperatura para lograr, en primer lugar, la descomposición total del precursor (eliminación de la fracción orgánica) y evitar la sinterización de la fase activa metálica, al soportar estas altas temperaturas de hasta 600 °C manteniendo las partículas su tamaño pequeño, y en segundo lugar, reducir la fase metálica para conferir la actividad.

Los tres tratamientos térmicos a altas temperaturas que suelen emplearse, ya sea por el proceso o por facilidad de equipos, en la síntesis de compuestos biomórficos son:

- Calcinación: es un proceso de calentamiento del mineral metálico en presencia de aire u oxígeno limitados a una temperatura alta pero insuficiente para fundir el mineral (debajo del punto de fusión), con el fin de eliminar sustancias volátiles, oxidar una parte de la masa o hacerlas friables; motivo por el que usualmente se lo considera un proceso de purificación.
- Pirólisis: es una reacción de descomposición química de materiales orgánicos en ausencia de oxígeno, necesitando aplicar calor para que esta reacción progrese, por lo que se puede incrementar su velocidad aumentando la cantidad de calor proporcionado. Generalmente, la pirólisis tiene lugar a 430 °C o más. Debido a la dificultad para obtener una atmósfera libre de oxígeno, se suele realizar en una “casi ausencia” de oxígeno.
- Sinterización: es un ciclo térmico que consiste en calentar una pieza compactada durante un tiempo determinado a una temperatura inferior al punto de fusión del metal base, provocando la soldadura de las partículas de polvo entre sí, y la difusión de los elementos aleantes por medio de difusión en estado sólido. Esta técnica se realiza en hornos continuos, a velocidad y atmósfera controladas, operándose por lo general a temperaturas en un rango de 750-1300 °C en función del material y de las características a conseguir. El resultado final es una pieza metálica con una característica microporosidad y de elevada precisión dimensional.

Existen diferentes métodos para la incorporación de la fase activa al soporte, pero los más utilizados cuando se parte de disoluciones de la sal a incorporar son:

2.3.1 Impregnación

Se trata de la incorporación de los precursores al soporte por precipitación sobre él a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando, por medio de un secado a 40-50 °C, el disolvente; esta técnica se basa en el contacto de una solución salina precursora con dicho soporte, donde los iones se infiltran por capilaridad. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o de por humedad incipiente. Luego, cuando se calcina, se elimina la plantilla orgánica y se obtienen las fibras del óxido, por lo que se pueden sintetizar óxidos cerámicos simples o mixtos con estructura de fibras y propiedades inherentes que los hacen adecuadas para aplicaciones catalíticas.^{[17][18][19][20][21]}

En la impregnación por humedad incipiente, la disolución se añade lentamente, mezclándola cuidadosamente con el soporte seco, favoreciendo así que se introduzca por capilaridad en los poros del mismo, eliminando el aire inicialmente presente en ellos; el volumen empleado es aproximadamente igual a su volumen de poro, por lo que se requiere calcular el volumen de retención del soporte (volumen de disolución que admite una determinada masa de sólido pilareado, sin que quede exceso de disolución). Se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas elevadas, aun así, este método suele conducir a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal ya que el soporte se recubre del material activo de una forma poco homogénea, y, en consecuencia, la dispersión que se consigue es baja.

Yang et al.^[22] obtuvieron MgO como un material jerárquico poroso con carga positiva, utilizando hojas de Alcanfor como bio-plantilla. Su preparación consistió en varios pasos: eliminación de impurezas en las hojas al sumergirse secuencialmente en una solución de NaOH y de HCl, seguida de la impregnación con la solución precursora, y la calcinación al aire de las hojas. La preparación de la hoja cargada positivamente en una atmósfera oxidante proporcionó un entorno adecuado en el que las composiciones químicas de las plantillas originales de la hoja pudieran oxidarse por completo y reemplazarse por la composición

química de las soluciones precursoras, dando como resultado MgO con microestructuras foliares. El producto final con aspecto de una hoja blanca, tiene las ventajas integradas de una propiedad cargada positivamente, de microestructura jerárquica de tres niveles (micro-meso-macroporosa) y de esterilización, las cuales permiten utilizar el producto en la purificación de agua para la remoción de tintes, con la posibilidad de aplicarse también a la remoción de contaminantes.

Bo et al.^[23] fabricaron cristales biomórficos de CuO con micro y nanoestructuras jerárquicas ordenadas mediante una descomposición térmica en un solo paso del precursor de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y la particularidad del uso de varias bio-plantillas para definir las morfologías primarias de este óxido. El tamaño de los cristales de CuO secundarios se controló mediante la variación de la temperatura de calcinación.

Sun et al.^[24] trabajaron sobre bio-plantillas inusuales como las esponjas de Luffa, sobre las cuales se cultivaron NP de ZnO, con la finalidad de ser usadas como fotocatalizadores para la degradación de tintes debajo de luz visible.

Stegmayer et al.^[16] impregnaron fibras de algodón con una solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, las cuales se secaron en estufa y se calcinaron a 600 °C en aire durante 5 horas (1°C/min), además de preparar fibras mixtas de Co_3O_4 - CeO_2 por el método de impregnación por humedad incipiente utilizando las fibras de Ceria como soporte (síntesis secuencial).

Existen otros métodos de síntesis que fueron estudiados con el objetivo de mejorar las propiedades de los sólidos obtenidos. Como en el trabajo de Zhu et al.^[25] donde la bio-plantilla (algodón en este caso) en la solución precursora (mezcla de agua y alcohol como solvente) se trató primero por un método sonoquímico, y se continuó seguidamente con calcinaciones para obtener materiales nanotubulares que conservan fielmente la morfología inicial la plantilla. En este caso, la combinación de síntesis biomórfica y el proceso sonoquímico demostró ser un método alternativo, fácil y eficiente para realizar capas ultrafinas del óxido, que cubren fibras de algodón con precisión molecular.

2.3.2 Hidrotermal

Esta síntesis tiene lugar en una autoclave, donde los reactivos se mezclan y se calientan de forma gradual a una temperatura entre unos 100-300 °C, dejándose varios días. Se forman núcleos cristalinos, que luego crecen, como consecuencia del calentamiento y posterior enfriamiento. Este método tiene varias ventajas como la posibilidad de realizar la síntesis a bajas temperaturas, la diversidad de tamaños y formas de partículas que pueden obtenerse como resultado de la composición de la mezcla de partida y de la temperatura de calentamiento, el alto grado de cristalinidad y la pureza del material obtenido. No requiere el uso de solventes orgánicos ni procesos adicionales, como molienda y calcinación; lo cual contribuye a un menor aporte a la contaminación.

Qian et al.^[15] prepararon una muestra contrastiva de CeO₂-RGO [bio-plantilla: grafeno] utilizando esta ruta. El óxido de grafeno se preparó a partir de grafito en escamas crudo mediante un método de Hummers (método usado ampliamente para esta oxidación en específico que emplea una mezcla de H₂SO₄, NaNO₃ y KMnO₄). El óxido de grafeno se sometió luego a una reducción química usando N₂H₄•H₂O en una autoclave de acero inoxidable de teflón. A continuación, se añadieron a la misma Ce(NO₃)₃•6H₂O y una solución de NH₃. El tratamiento hidrotermal se realizó a 150°C durante 12 horas; el precipitado se recogió después por centrifugación y se lavó minuciosamente varias veces en agua ultrapura hasta un estado neutro.

Un Co₃O₄ poroso biomórfico [bio-plantilla: paja de sorbo] sintetizado por Liu et al.^[26] mediante esta ruta presentó la morfología y microestructura de la paja de sorbo, así como también propiedades electroquímicas, lo cual se atribuye a la estructura porosa y a la relativamente alta superficie específica en el producto final.

2.3.3 Proceso sol-gel

Este método es usado para la fabricación de óxidos metálicos e implica la conversión de monómeros en una solución bifásica coloidal (sol) que actúa como precursor de una red integrada de polímeros reticulados (gel), la cual, a su vez, alcanza su composición final por medio de diversos tratamientos térmicos; los precursores típicos suelen ser alcóxidos. Esta

ruta de síntesis se basa en el empleo de agentes reductores orgánicos, permitiendo la formación de partículas uniformes y finas de alta pureza a temperaturas relativamente bajas, y se pueden sinterizar a continuación hasta conseguir una alta densidad con sus correspondientes buenas propiedades mecánicas.

Una ventaja clave de este proceso es que el producto que se forma inicialmente mediante este procedimiento de fase líquida puede ser calcinado a temperaturas más bajas, comparadas con las de los procesos convencionales. El proceso se ve afectado por el efecto de los cationes, la relación agente reductor/sal precursora, temperatura de calcinación y pH en la estructura del sólido generado. La obtención de óxidos por este método presenta un gran interés, debido a la simplicidad, bajo costo, reproducibilidad y condiciones suaves de síntesis; además de presentar mejores propiedades ópticas de los sólidos obtenidos.

Erdogan y Ozensoy^[14] sintetizaron una plataforma de microesferas de TiO₂ mediante una ruta de sol-gel con polen de *Ambrosia trifida* como soporte biológico inicial de superficie, considerando este último en base a su inusual morfología de superficie del tamaño de micrones que exhibe nanopicos cónicos. La preparación consistió en el lavado del polen con etanol anhidro para eliminar las impurezas de la superficie y su posterior secado en condiciones ambientales durante 48 horas. Luego, el precursor se mezcló con etanol durante un período de 10 min a temperatura ambiente, y se le añadió el polen limpio, agitándose durante 30 min. Se deposita entonces la solución precursora sobre la superficie exterior de la bio-plantilla, previa filtración para eliminar el exceso de decantado. La muestra revestida se envejeció durante 60 minutos en condiciones ambientales para permitir que prosiguieran las reacciones de hidrólisis y policondensación, formando una capa de TiO₂ amorfa en la superficie de la bio-plantilla. En un horno de mufla se realizó la calcinación a temperaturas entre 400 y 900 °C en aire, donde se eliminó la bio-plantilla y se logró la cristalización y el ordenamiento de la capa de TiO₂.

Unos cerámicos biomórficos de Al₂O₃, con una bio-plantilla de madera, altamente porosos fueron fabricados por medio de una infiltración sol-gel, pirólisis y sinterización en aire a alta temperatura, los pasos seguidos de esta combinación de técnicas se pueden resumir en la Figura 3.^[27]

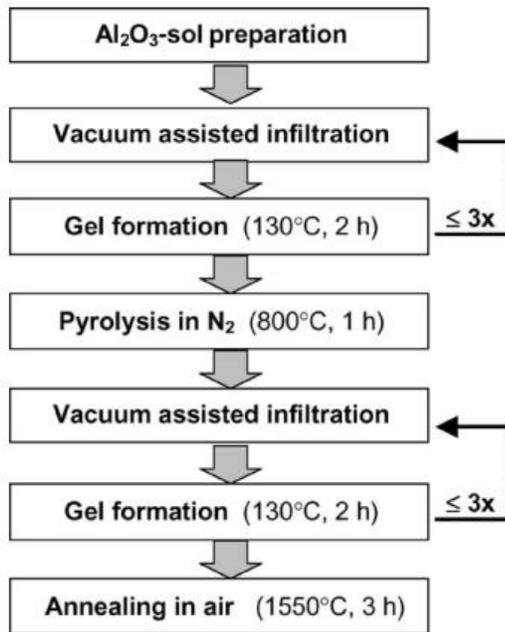


Figura 3: Diagrama de flujo sobre la fabricación de alúmina biomórfica.^[27]

2.4 Bio-Plantillas

Los materiales biomórficos se constituyen tanto de una base inorgánica a la que se busca amplificar su estructura, como de una plantilla natural para otorgar precisamente dicha estructura. Las estructuras biológicas presentan una anatomía construida jerárquicamente, desarrollada y optimizada a lo largo del proceso evolutivo, dando como resultado unas relaciones entre las propiedades mecánicas y la microestructura, que son únicas y han pasado a ser de gran interés para el procesado avanzado en los últimos años. Debido a los procesos de evolución genética, las estructuras biológicas exhiben, una baja densidad, una excelente resistencia, alta dureza y elasticidad, y tolerancia al daño tanto a micro como a macro-escala.

Los diferentes tipos de bio-plantillas van desde microorganismos hasta plantas, como un caso general se puede evocar a la madera que presenta diversidad de especies y estructuras jerárquicas de los poros, gran escala macroscópica y disponibilidad, renovabilidad y bajo costo. Su estructura porosa tridimensional con una alta porosidad y conectividad de red son las que ayudan al incremento de sensibilidad y selectividad de gases por parte de los cerámicos, en particular los macroporos realizan la función de canales transportadores para

gases o materiales, los mesoporos actúan como tamiz molecular y absorben los materiales transportados por los primeros, y los microporos adsorben y fijan los gases o materiales dentro. Una de las estructuras más investigadas como bio-plantillas son las fibrosas, como en el caso de los biopolímeros: monosacáridos, celulosa, hemicelulosa, lignina, dextrano, almidón y alginato^[11]; o de la aplicación de estructuras celulósicas como son madera de ratán y pino^[27], Ceiba pentandra (L.) Gaertn. (kapok)^[20], hojas de pulpa de madera^[28], hasta incluso papel de limpieza de lentes.^[29]

Una de las bio-plantillas más utilizadas en todo el mundo, principalmente por su abundancia, accesibilidad, ecología, facilidad de trabajo, bajo costo y uniformidad estructural, son las fibras de algodón.^{[16][17][21][25][30][31][32]} Algunas menos comunes como la flor de colza^[15], los pétalos de rosa china^[18], y la magnolia grandiflora natural^[33] se emplearon como bio-plantillas, así como seda proveniente de gusanos, y tanto tallos como paja de sorgo.^[26] Otros autores han trabajado con Hojas frescas de Alcanfor^[22], y de *Stahlianthus involucratus*^[13], y en el caso de Li et al.^[34] usaron cinco hojas verdes distintas como bio-plantillas: *Saccharum officinarum* Linn., *Zea Mays* Linn., *Triticum aestivum* Linn., *Vigna sinensis* Linn. y *Anemone vitifolia* Buch.

Granos de polen^{[14][19]} también se han escogido como bio-plantillas teniendo en cuenta su inusual morfología de superficie, del tamaño de micrones, que exhibe nanopicos cónicos; los cuales se utilizaron en particular para armar microsferas fotocatalíticas. Se reportó también un proceso de biotipado directo utilizando las fibras de una esponja vegetal *Luffa Cylindrica* como bio-plantilla, para producir cerámicas biomórficas con arquitectura porosa reticulada y respuesta termoluminiscente, la Figura 4 muestra las estructuras de esta esponja antes y después de la carbonización.^{[24][35]} Las raíces de plantas como la raíz de cebolla de verdeo fueron usadas por Zhang et al.^[36] como bio-plantilla al poseer una estructura de marco tubular con paredes interiores en forma de nervadura, la cual es heredada en el producto final, además de ser un producto de desecho natural abundante y sumamente reproducible.

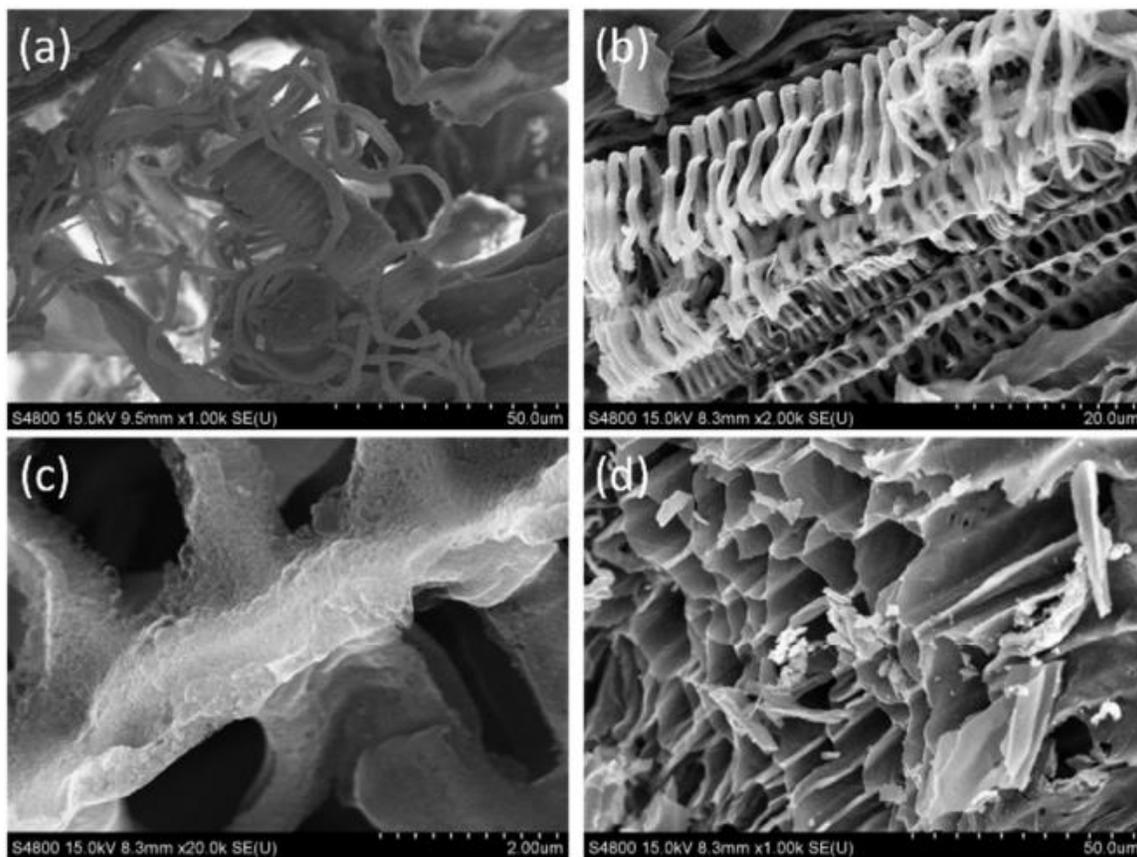


Figura 4: Imágenes SEM de una esponja de luffa (a) antes y (b, c y d) después de la carbonización.^[24]

La ruta de síntesis de bio-plantillas nanoparticuladas es una conceptualmente fácil de imaginar y ejecutar con la que se permite producir la cristalización controlada de materiales inorgánicos complejos, y se expandió con el tiempo a tres rutas principales de desarrollo: uso de materiales naturales para controlar la cristalización de manera química y estructural; uso de organismos vivientes para depositar material inorgánico; y uso de conceptos de biomineralización para dirigir síntesis.^[37] Esta síntesis remarca un número de ventajas clave a la hora de considerarlas importantes al evaluar la funcionalidad de esta morfología:

- 1) Muchos biopolímeros tienen una afinidad extremadamente fuerte por cationes metálicos. En el proceso de quelación de iones metálicos, el biopolímero puede actuar efectivamente como un “cascarón” para la fase inorgánica, asegurando que la misma se mantendrá en escala nano (esto último sujeto a condiciones de reacción).

- 2) El biopolímero puede proveer una fuente de carbón durante la síntesis, tanto para su uso en la formación de fases de carburo o como un medio para asegurar una reducción localizada de la fase inorgánica por medio de la reducción carbotérmica.
- 3) Los biopolímeros pueden obtenerse o funcionalizarse con un rango de grupos funcionales reactivos como los sulfatos, carboxilatos, nitratos y sulfuros, llevando a la incorporación del mismo en el producto final
- 4) La mayoría de los biopolímeros se componen de largas cadenas moleculares generando así morfologías fibrosas en la macroescala. La presencia de un patrón anisotrópico en todas las escalas del biopolímero puede dirigir el crecimiento cristalino naturalmente en esta misma morfología.
- 5) Los biopolímeros son casi en su totalidad extremadamente baratos a comparación de otros materiales. A modo de ejemplo, la celulosa y el quitosán son producidos en grandes cantidades a lo largo del mundo, tanto en una biósfera como subproductos de otros procesos industriales.

2.5 Técnicas de Caracterización de Materiales Biomórficos

La caracterización de materiales refiere al proceso de prueba y medida de la estructura y propiedades de un material, la cual es necesaria a la hora de buscar un entendimiento científico de la ingeniería de estos materiales. Dichas técnicas incluyen desde medidas relativamente sencillas de densidad y porosidad, hasta el empleo de equipos complejos, teniendo en cuenta también que es común la combinación de estas técnicas para un estudio más completo del material en cuestión. A continuación, se detalla el fundamento de las diferentes técnicas fisicoquímicas de caracterización empleadas por lo general sobre los materiales biomórficos.^[38]

2.5.1 Difracción de Rayos X [XRD]

El fenómeno que define esta técnica es la dispersión de los rayos X a través de las unidades de un sólido cristalino, estos rayos son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comparables con la magnitud de las distancias interatómicas en un cristal, por lo que una red cristalina es capaz de difractar los mismos, siendo este el motivo por el cual los diagramas de difracción se utilizan para deducir la estructura cristalina de un sólido.

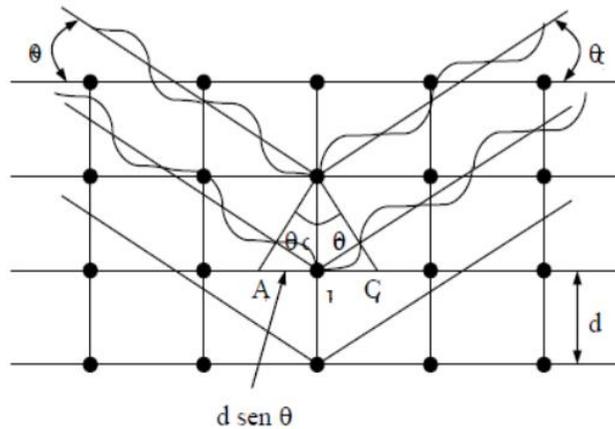


Figura 5: Ondas incidiendo entre planos paralelos.^[38]

Cuando rayos X inciden sobre dos planos paralelos, cada plano dispersa ondas de acuerdo a la Figura 5: la onda superior es dispersada por un átomo del primer plano, mientras que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estos dos rayos vuelvan a entrar en fase después de la difracción debe de satisfacerse la ley de Bragg, la cual expresa que “la interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π ”, y describe la expresión:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta_{hkl})$$

Las variables de esta ecuación son: n: orden de la difracción; λ : longitud de onda de los rayos X incidentes; d_{hkl} : distancia entre los planos; θ_{hkl} : ángulo de incidencia. Se realiza un barrido de difracción en el intervalo de ángulos, identificando las fases cristalinas al emplear referencias a datos estándares de difracción de polvos. Mediante la difracción de rayos X es posible identificar fases cristalinas, aunque no es apta para detectar ni fases amorfas, ni

aquellas fases que se encuentren en forma microcristalina (cristales menores a 40 Å); es generalmente utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en un sólido, así como una medida del tamaño de partícula, y la aplicación “in situ” permite seguir los cambios estructurales que ocurren en un sólido al ser calentado.

2.5.2 Espectroscopia Láser Raman [RLS]

Esta técnica es usada en la caracterización de materiales amorfos, proporcionando información confiable y completa ya que permite un análisis cercano a los oxígenos coordinados a cationes o metales alcalinos presentes en los materiales. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica (Raman) de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo o ultravioleta cercano. Una muestra es iluminada con un rayo láser, y la luz del punto iluminado es recogida con un lente y es enviada a un monocromador; debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector.

2.5.3 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X [XPS]

Esta técnica permite realizar un análisis superficial al obtener información acerca de las energías de enlace, el estado de oxidación de los elementos y la composición de las capas superficiales de espesor del orden de los nanómetros. Cuando una especie determinada es irradiada con rayos X monocromáticos, se produce una emisión de electrones, en un proceso denominado fotoemisión, las cuales corresponden a los niveles electrónicos internos del sólido. La radiación incidente es producida por una fuente de rayos X que tiene generalmente un anticátodo, y la vacancia generada de un nivel interno de la muestra luego de una fotoemisión puede ser reocupada por ciertos procesos:

- Proceso Auger: Reorganización que sucede cuando un electrón desciende desde un nivel mayor para ocupar esa vacancia, hay una concomitante emisión de radiación que puede expulsar un electrón de un nivel más externo.
- Fluorescencia de rayos X: Un fotón de rayos X es emitido cuando un electrón desciende desde el nivel de mayor energía para ocupar la vacancia.

2.5.4 Espectroscopía de Absorción de Rayos X [XAS]

Dentro del subconjunto de técnicas espectroscópicas de absorción de rayos X, existen dos técnicas de alta sensibilidad con especificidad elemental que brindan información diferente y son derivadas de principios físicos y tratamientos matemáticos distintos:

- Absorción de rayos X Cerca de la Estructura del Borde (XANES): Se refiere a la estructura fina cercana al borde de absorción, y su teoría no es aun totalmente general, requiriendo de diferentes consideraciones físicas, análisis diferenciados y específicos para cada tipo de átomo absorbente y región de energía incidente.
- Absorción de rayos X Extendida de la Estructura Fina (EXAFS): El coeficiente de absorción de rayos X de un material en función de la energía se obtiene utilizando rayos X de una resolución de energía estrecha que se dirigen a una muestra y la intensidad de los rayos X incidentes y transmitidos se registra a medida que aumenta la energía de los rayos X incidentes. Cuando la energía de rayos X incidente coincide con la energía de enlace de un electrón de un átomo dentro de la muestra, la cantidad de rayos X absorbidos por la muestra aumenta drásticamente, provocando una caída en la intensidad de los rayos X transmitidos. Esto da como resultado un borde de absorción.

Los picos en el borde de absorción son indicadores del tipo de estructura y del estado electrónico. Para los metales de transición son generalmente picos débiles, pero poseen características distinguibles justo en el principio de la absorción, las cuales han sido atribuidas a transiciones electrónicas desde el estado 1s a estados vacíos del tipo d-, s- y p-. La naturaleza del pre-pico en el borde de absorción es bastante diferente para coordinación octaédrica que para tetraédrica. Estas técnicas se definen además por su región de trabajo en un diagrama de absorción de rayos X, como el de la Figura 6.

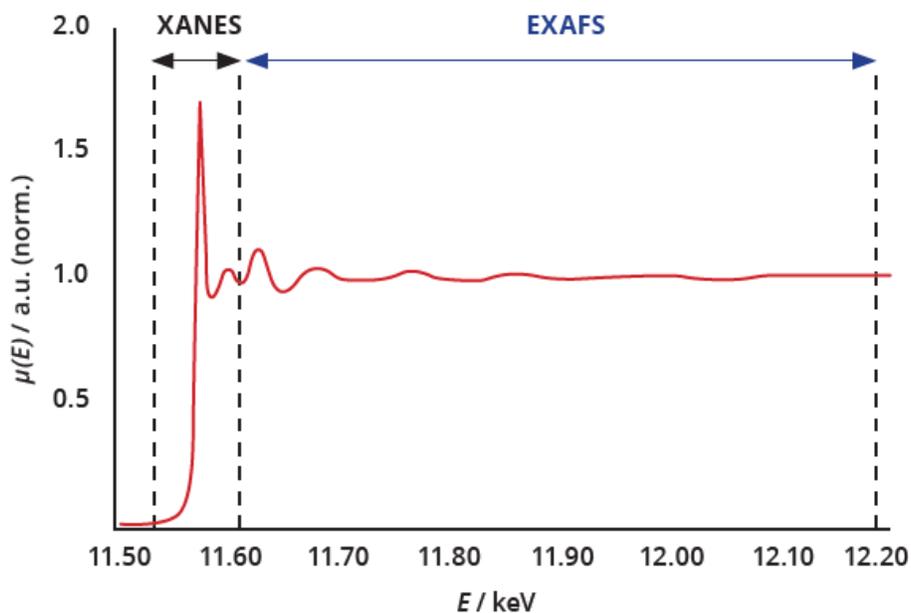


Figura 6: Regiones de un gráfico de Absorción normalizada vs. Energía incidente.^[38]

2.5.5 Método de Punto Simple BET

El método Brunauer - Emmett - Teller (BET) permite calcular la superficie específica, que representa el área expuesta por unidad de masa del material adsorbente, esta técnica se aplica principalmente a sólidos granulados, y estudia la adsorción física de un gas sobre la superficie sólida, determinando estas áreas a partir de identificar la cantidad adsorbida correspondiente a la monocapa; permite además estimar el volumen específico de los poros del material.

Experimentalmente, se admiten cantidades crecientes de N_2 que se adsorberán sobre el material sólido de la muestra, que ha sido anteriormente secado, pesado y liberado de gases y vapores, midiéndose entonces el volumen de N_2 adsorbido, así como su presión de equilibrio. Con una serie de estos pares de datos se arma una gráfica de Volumen vs. Presión, obteniendo entonces la isoterma de adsorción, a una temperatura de operación de 77 K (punto de ebullición normal del nitrógeno), y a una presión operativa que puede variar desde 10 torr hasta la presión atmosférica. A esta isoterma se le aplica entonces la ecuación BET, obteniendo la cantidad de moléculas de gas adsorbido en la monocapa, y al multiplicar este valor por la superficie efectiva por molécula en la monocapa, permite determinar la superficie específica; se detallará más en profundidad sobre este modelo en el Capítulo 3.

2.5.6 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier [FT-IR]

Esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos que al ser irradiados con un haz de luz infrarroja se produce una transición permitida por las reglas de selección, y consiste en hacer incidir un haz de luz infrarroja sobre el sólido cuyas propiedades se desean determinar. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida, generando picos vibracionales algo ensanchados. La radiación IR procedente de la fuente se enfoca hacia el interferómetro, luego incide sobre la muestra y se dirige finalmente hacia el detector.

El interferómetro de Michelson consiste en dos espejos planos, uno de ellos fijo y el otro móvil, y un separador de haces, el cual divide en dos el haz de radiación IR incidente: uno de ellos se refleja en el espejo fijo, mientras que el otro en el espejo móvil y recorre así una distancia extra, una vez reflejados se superponen e inciden sobre la muestra. La intensidad del haz transmitido fluctúa según la interferencia sea constructiva o destructiva y la curva resultante de intensidades en función del tiempo es el interferograma.

El detector utilizado para las medidas de transmisión es de un material piroeléctrico que mantiene una fuerte polarización, dependiente de la temperatura, después de eliminar el campo eléctrico aplicado, este se coloca entre dos electrodos, uno transparente a la radiación IR y, al cambiar la temperatura, por irradiación se genera una corriente eléctrica medible.

2.5.7 Microscopía Electrónica de Barrido [SEM]

Técnica versátil que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando información morfológica y de composición química rápida, eficiente y simultánea del material analizado. La fácil preparación de las muestras e interpretación de los resultados, principalmente de apariencia tridimensional, son resultado de su alta resolución y profundidad de foco; cuya información que proporciona corresponde a una profundidad de hasta 1 micrón.

La señal comúnmente utilizada es la provocada por los electrones secundarios debido a su alta resolución espacial, y el detector utilizado para estos electrones es el de centelleo-

fotomultiplicador, el cual contiene un material centellador que emite luz al ser alcanzado por electrones de alta energía. Estos fotones son llevados hasta la ventana de un fotomultiplicador a través de una guía, donde se produce una cascada de electrones que luego generan una señal eléctrica en el sistema de video que posibilita la formación de la imagen como se puede apreciar en la Figura 7. El sistema de visualización de imágenes del microscopio cuenta con dos tubos de rayos catódicos, uno destinado a la observación directa de la imagen y el otro al registro fotográfico.

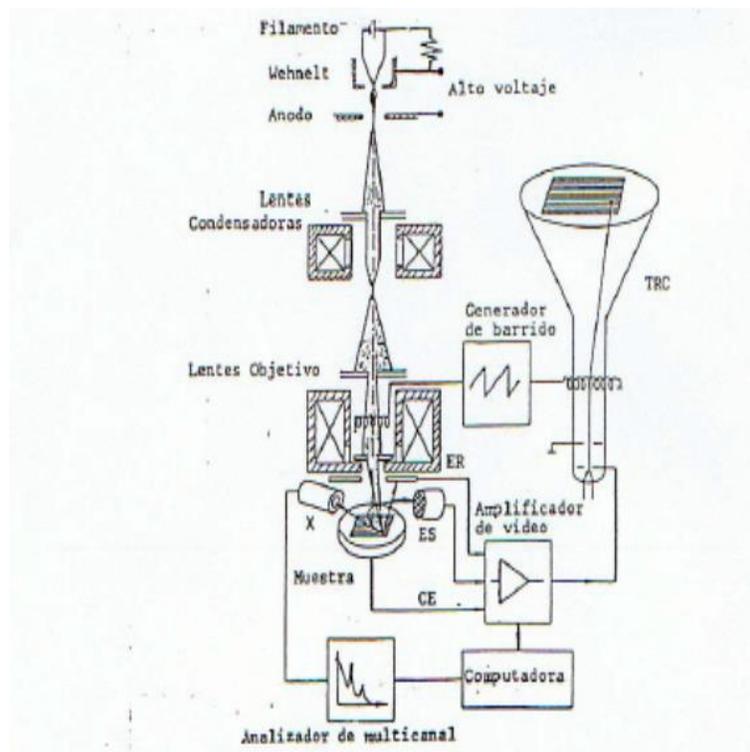


Figura 7: Esquema del equipo de un microscopio electrónico de barrido.^[38]

El Microscopio Electrónico de Barrido por Emisión de Campo [FE-SEM], es un instrumento que funciona igual que el SEM y que también es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y rango de energía. La mayor diferencia entre estos reside en el sistema de generación de electrones, el FE-SEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales; esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz

electrónico. Las diferencias entre las imágenes otorgadas por un equipo SEM o un FESEM se pueden apreciar a través de la Figura 8 a partir del estudio sobre materiales biomórficos nanocompuestos de ceria y grafeno de Qian et al.^[15]

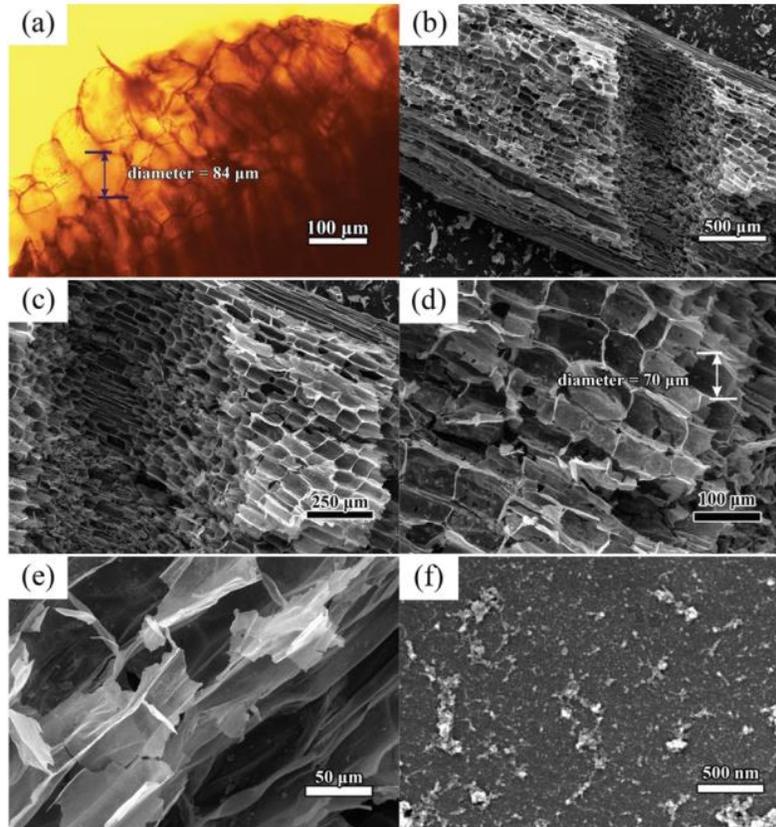


Figura 8: (a) Imagen de la estructura del tallo original de la bio-plantilla [SEM]; imágenes a (b) 500 μm , (c) 250 μm , (d) 100 μm y (e) 50 μm del biomórfico, donde la bio-réplica exhibe exactamente las mismas estructuras regulares; (f) imagen de una hoja de grafeno con dendrímeros de ceria [FESEM].^[15]

2.5.8 Microscopía Electrónica de Transmisión [TEM]

Es utilizada para evaluar las estructuras internas de la muestra, como los tamaños de cristal o partícula, según sea el caso, y el sistema central del microscopio electrónico, incluyendo la pantalla fluorescente y el equipo fotográfico, lo constituye un tubo hueco que trabaja en condiciones de alto vacío para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada; en su mayoría están equipados con dispositivos de seguridad que no permiten

conectar el filamento de alto voltaje hasta que no se consiga el vacío apropiado. El equipo eléctrico que suministra la corriente necesaria se halla situado a una cierta distancia para evitar la interferencia de los campos magnéticos dispersados. Las lentes magnéticas del microscopio electrónico están formadas por imanes en forma de herradura y variando la potencia de la corriente a la lente misma se consigue el efecto de variar la distancia focal continuamente. Los componentes de un equipo de TEM se esquematiza en la Figura 9, mientras que las diferencias apreciables de imagen respecto de un FESEM se muestran usando el trabajo de Song et al.^[19] sobre granos de polen, a modo de ejemplo, en la Figura 10, marcando los tectos (▲), columelas (★) y capas de pie (◆).

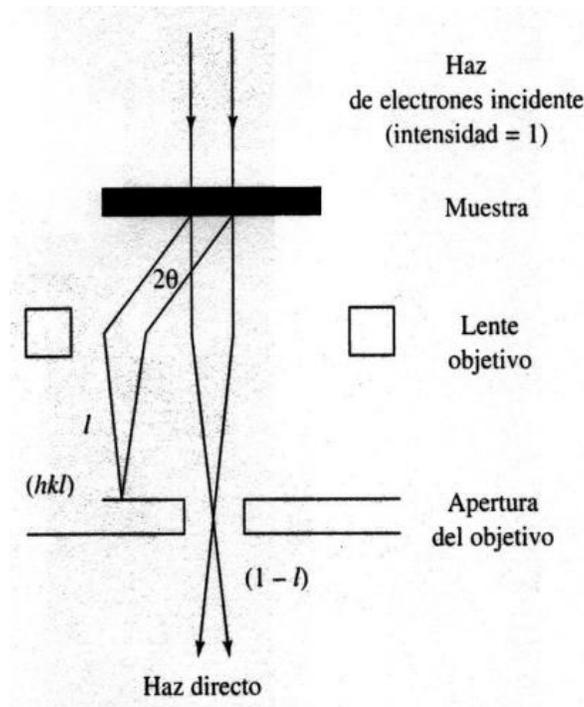


Figura 9: Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión.^[38]

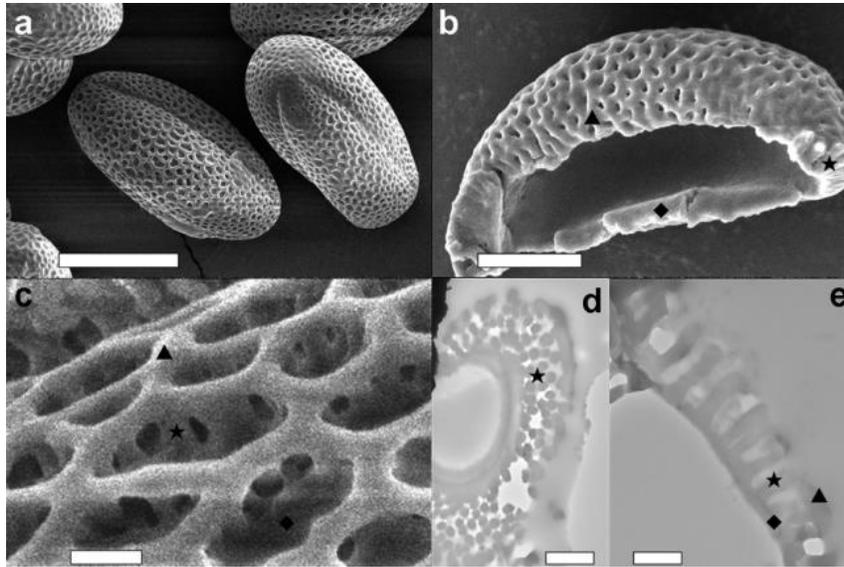


Figura 10: Imágenes de granos de polen de colza natural a escalas de: (a) 20 μm ; (b) 5 μm ; (c) 2 μm [FESEM]; (d) 2 μm ; y (e) 1 μm [TEM].^[19]

Capítulo 3

Adsorción de Ciprofloxacina

3.1 Fundamento de la Adsorción

La Adsorción es un proceso que consiste a grandes rasgos en la fijación de moléculas gaseosas/líquidas (adsorbatos) en una superficie líquida o sólida (adsorbente). El grado de adsorción se caracteriza usualmente al medir una isoterma: la cantidad de masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente es determinada como una función de la presión aplicada a una temperatura fija. La fuerza de esta interacción se estima a partir del calor de adsorción, y la naturaleza química de las especies se determina desde caracterizaciones fisicoquímicas. Los tipos de adsorción se pueden dividir en dos categorías:

Fisisorción (Adsorción Física): es un proceso donde la adsorción ocurre sin la formación de un enlace químico con la superficie; razón por la que suele ser débilmente exotérmica con calores de adsorción cercanos a los calores de condensación, además su extensión puede ser muy larga llegando incluso a circunstancias donde su camino se extiende a lo largo de múltiples capas de adsorbato.

Quimisorción (Adsorción Química): Involucra la formación de un enlace químico característico entre el adsorbato y la superficie del sólido, durante el mismo las moléculas se pueden disociar y los calores de adsorción pueden llegar a las energías de enlace. La extensión de la adsorción tiende a ser limitada a una monocapa. La quimisorción se suele diferenciar en asociativa, donde la molécula adsorbida permanece intacta, y disociativa en cuanto por lo menos un enlace se rompe en la molécula adsorbida.

3.2 Isotermas de Adsorción

El punto al cual un adsorbente pueda cubrir una superficie particular depende fuertemente de la temperatura y presión a la que la medida es realizada, por lo general, la cantidad adsorbida disminuye con el incremento de temperatura, pero aumenta con el incremento de presión tanto para la quimi como fisisorción. En la mayoría de los estudios experimentales la temperatura se mantiene constante y el monto de adsorción es medido como una función de la presión de la fase gaseosa. Esto último es una isoterma. Las isotermas de adsorción determinadas de manera experimental usualmente recaen en cinco categorías según la

clasificación de Brunauer, y cada una de estas se identifica con su forma distintiva expresada en la Figura 11.

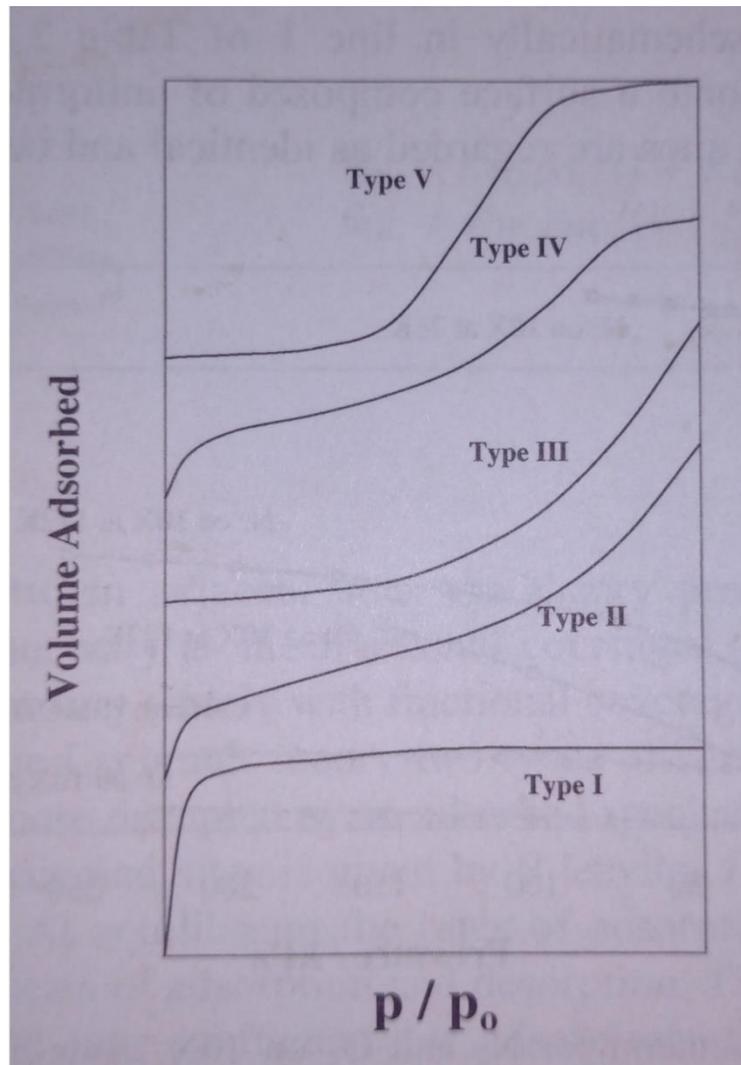


Figura 11: Esquema solapado de los cinco tipos de isothermas de adsorción según Brunauer.^[39]

Para mostrar estos tipos de isothermas se representa el grado de cubrimiento vs. la presión, siendo p^* la presión de vapor de la sustancia pura a la temperatura de trabajo. Tipo I: es característica de la adsorción en monocapa, descrita en particular por la isoterma de adsorción de Langmuir, no se observa hasta la presión de vapor P_0 ; tipo II: típica de una adsorción en multicapa, y la misma está descrita por la isoterma de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller (BET); tipo III: son raras, como en la adsorción de N_2 sobre hielo, y por lo general, la entalpía

de adsorción es del mismo orden o menor que la de condensación (aquellas de tipo II y III se aproximan asintóticamente a P_0 y se observan en muestras de polvo); tipo IV: se observan en condensación capilar hasta la saturación y luego adsorción superficial; tipo V: observadas en adsorción con condensación capilar (los tipos de isothermas IV y V se observan en muestras porosas).

En los casos comparativos con la desorción, un fenómeno de histéresis se hace considerable a bajas temperaturas donde la fisorción es dominante y es asociada con el llenado y vaciado de poros al variar la presión a la que se somete el sistema para el experimento mismo; aunque esta manifestación es una contribución de varios factores y cabe destacar solo los más importantes, como la geometría del poro o cambios en la capilaridad de los mismos.^[39] Los modelos para isothermas más comúnmente empleados en el proceso de adsorción se describen a continuación:^[40]

3.2.1 Langmuir

Esta isoterma describe la dependencia del grado de cubrimiento de la superficie (θ) por el gas que se adsorbe como función de su presión en la fase gaseosa, siendo máximo ($\theta_{\max}=1$) cuando todos los sitios activos disponibles están ocupados por las moléculas del adsorbato (saturación). La isoterma puede deducirse empleando consideraciones propias de la cinética química, y su desarrollo necesita de tres hipótesis principales:

- 1) La adsorción se realiza sobre sitios activos.
- 2) En cada sitio se acomoda una única molécula de adsorbato.
- 3) La energía de adsorción es la misma en todos los sitios y es independiente del grado de cubrimiento.

Langmuir propuso entonces un equilibrio dinámico entre las moléculas del adsorbato en la fase gaseosa ejerciendo una presión P , y las que se encuentran ocupando sitios activos. Así, la concentración de sitios ocupados es proporcional a la superficie cubierta por las moléculas adsorbidas, siendo proporcional a θ ; mientras que la concentración de sitios libres es proporcional a $(1-\theta)$, y la concentración del adsorbato en fase gaseosa es proporcional a la presión P . Además, la velocidad de adsorción será proporcional a la fracción de sitios activos libres y la de desorción proporcional a la fracción de sitios ocupados, y serán iguales en

equilibrio, siendo k_a y k_d sus constantes de velocidad respectivas, y permitiendo la determinación del grado de cubrimiento de la superficie a partir de la siguiente ecuación:

$$k_a \cdot p \cdot (1 - \theta) = k_d \cdot \theta \rightarrow \theta = \frac{b \cdot P}{(1 + b \cdot P)} \quad (*b = \frac{k_a}{k_d})$$

Esta última es la isoterma de adsorción de Langmuir que describe la adsorción en monocapa, el grado de cubrimiento se expresa normalmente como $\frac{x}{m}$ donde x es la cantidad de sustancia adsorbida y m es la masa de adsorbente empleado, la constante b juega el papel de una constante de equilibrio de un proceso elemental, siendo función de la temperatura y, por ende, está relacionada con la energía libre de Gibbs y el cambio de entalpía del proceso. Por otro lado, la temperatura y la presión tienen efectos opuestos sobre la concentración del adsorbato en la interfase, de manera que el grado de cubrimiento debe crecer con la presión a temperatura constante y disminuir frente al aumento de temperatura como se puede observar en la Figura 12.

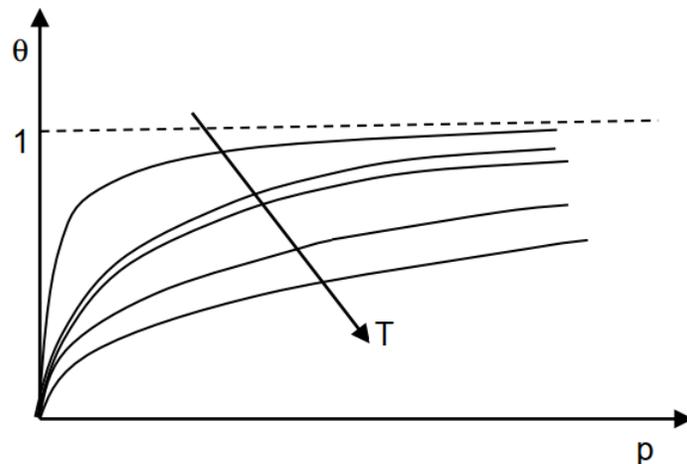


Figura 12: Comportamiento de las isotermas de adsorción con la variación de temperatura.^[40]

Alternativamente, el grado de cubrimiento (θ) se puede expresar en términos del volumen de sustancia adsorbida por unidad de masa del adsorbente (v). Cuando el grado de cubrimiento cumple con la condición $\theta = 1$, este volumen se corresponde al de la monocapa (v_m) y, reordenando esta ecuación, se puede obtener entonces una expresión linealizada para describir la adsorción:

$$v = \frac{V}{w} = k \cdot \theta = v_m \frac{b \cdot P}{(1 + b \cdot P)} \quad \rightarrow \quad \frac{P}{v} = \frac{1}{v_m \cdot b} + \frac{P}{v_m}$$

Así, el análisis lineal como no lineal de la isoterma de Langmuir permite determinar el volumen de la monocapa (v_m) y el área específica en m^2/g .

3.2.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La isoterma del tipo II en la clasificación de Brunauer, responde a la isoterma de adsorción de BET, siendo esta una extensión del modelo de Langmuir, pero aplicada a la adsorción de gases en multicapas, cuyas diferencias con una monocapa se esquematizan en la Figura 13; esta isoterma permite describir distintos tipos de adsorción: monocapa, monocapa sigmoidea, monocapa sumada a la adsorción capilar, multicapa, y multicapa más la condensación capilar.

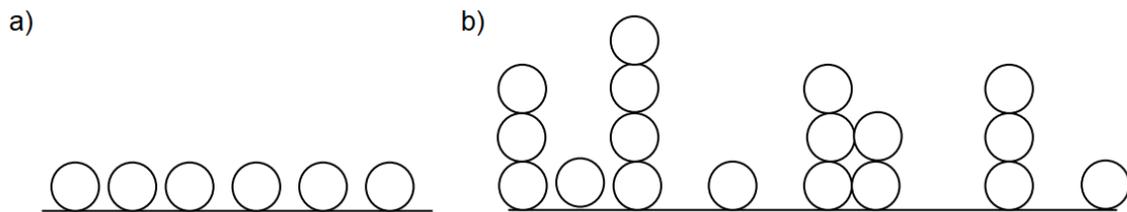


Figura 13: Esquemas simplificados de casos de adsorción: (a) en monocapa; (b) en multicapa.^[40]

Este modelo se basa en la hipótesis de una adsorción en multicapa sobre un adsorbente no poroso, sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, en dicho desarrollo se tuvieron en cuenta las siguientes hipótesis cruciales para llegar a la ecuación de la isoterma BET:

- 1) Sobre cada capa pueden acomodarse otras capas de adsorbato.
- 2) La isoterma de Langmuir puede aplicarse sobre cada capa, donde a_n y d_n son las constantes de velocidad de la adsorción y desorción respectivamente para las diferentes capas.

- 3) La entalpía de adsorción de la primera capa es diferente del correspondiente a la de las capas siguientes, que se supone igual a la entalpía de condensación del adsorbato líquido (o $-\Delta mH_v$; entalpía de vaporización).
- 4) El equilibrio de vaporización – condensación se establece sólo entre las capas expuestas al gas.

La ecuación de isoterma BET obtenida del desarrollo se puede llevar a una forma linealizada para evaluar, por medio de métodos de regresión no lineal, los valores del volumen de la monocapa (v_m) y la constante c .

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c \cdot P}{(p^* - P) \cdot \left[1 + \left(\frac{P}{p^*} \right) \cdot (c - 1) \right]} \quad \rightarrow \quad \frac{P}{v \cdot (p^* - P)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{(c - 1)}{v_m \cdot c \cdot p^*} \cdot P$$

Esta ecuación BET depende fuertemente del parámetro c como se puede observar en la Figura 14: si c es grande, esta isoterma se reduce a la de Langmuir (tipo I); mientras que, para valores pequeños de c , se obtiene una isoterma de tipo III; y para gases relativamente inertes como el N_2 sobre superficies polares se obtienen isothermas sigmoideas del tipo II que presentan un punto de inflexión que indica la transición de una cubierta en monocapa a multicapa.

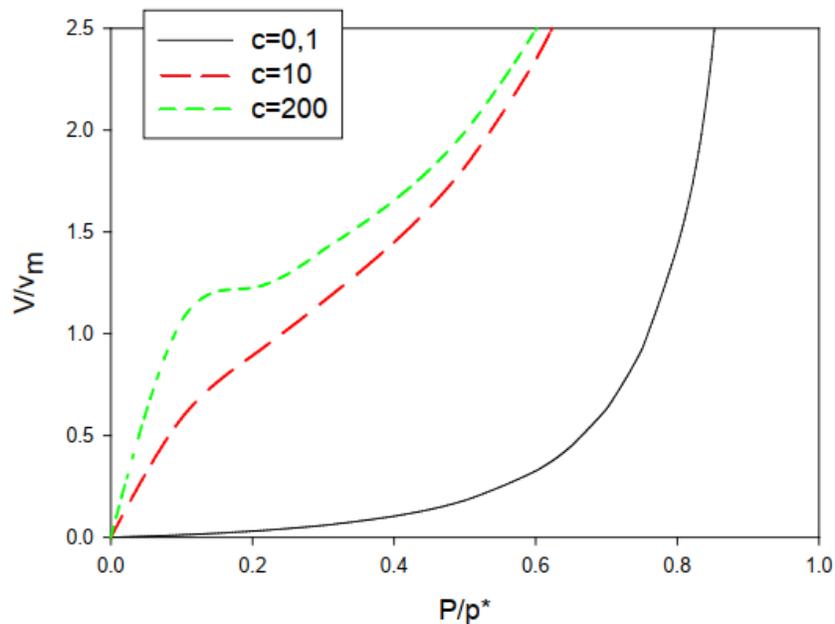


Figura 14: Comportamiento de la isoterma descrita por la ecuación BET para distintos valores del parámetro c ; siendo aquella de $c=10$ la característica de esta isoterma.^[40]

La isoterma BET se emplea regularmente para determinar el área específica de una superficie, estas medidas se realizan con N₂ a 77 K y la cantidad de sustancia adsorbida se determina en el intervalo de presiones relativas $0,05 < \frac{P}{p^*} < 0,3$. Conociendo el área de la molécula del adsorbato (en el caso del N₂ será de $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$) se puede calcular la superficie específica (o área BET) a partir de dos parámetros distintos:

- Cantidad adsorbida en la monocapa (q_m): $A_{\text{BET}} \approx q_m \cdot N_0 \cdot A_{\text{Molécula Adsorbato}}$
- Volumen de la monocapa adsorbida (v_m): $A_{\text{BET}} = \frac{N_0 \cdot v_m \cdot A_{\text{Molécula Adsorbato}}}{V}$

Siendo V el volumen molar del gas N₂, tomado en condiciones normales de presión y temperatura (donde será $22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

3.2.3 Freundlich

Esta isoterma plantea una dependencia logarítmica entre la entalpía de adsorción y el grado de cubrimiento (θ) por lo que los sitios están distribuidos exponencialmente con respecto a la energía de adsorción, siendo estos sitios de adsorción sobre la superficie de distintos tipos, cada uno de ellos con una entalpía de adsorción característica (como en el modelo de Langmuir). La expresión final de esta isoterma muestra una dependencia del tipo:

$$\theta = k \cdot c^{\left[\frac{R.T}{\Delta H_0}\right]} = k \cdot c^{\left[\frac{1}{n}\right]}$$

Donde el parámetro k caracteriza la intensidad de la adsorción mientras que el parámetro n está relacionado con la heterogeneidad en la energía de adsorción, describiendo también la intensidad de la adsorción a una temperatura dada, y cuyo valor define la curvatura de la isoterma según los siguientes casos:

- $n > 1$: la concavidad hacia abajo se observa en la mayoría de los casos como una situación estándar.
- $n = 1$: se observa una dependencia lineal, indicando que la distribución entre la solución y la interfase es independiente de la concentración.
- $n < 1$: la isoterma presenta concavidad hacia arriba, implicando que deben existir efectos cooperativos en el proceso de adsorción.

En este modelo es posible la adsorción en multicapa, resultando en un incremento en la concentración del adsorbato sobre la superficie a medida que aumenta dicha concentración en el sistema. Esta ecuación es una forma intermedia de la isoterma de adsorción de Langmuir en la región comprendida entre la dependencia lineal con la concentración y la región donde es independiente de esta; aunque tiene su utilidad para describir la adsorción química de gases sobre metales y óxidos, es muy aplicada para describir la adsorción física de ácidos sobre carbones activados, así como también en el tratamiento de aguas.

La naturaleza del adsorbente influye en las interacciones entre el adsorbato y la superficie como se expresa en el caso de la Figura 15 en el que se puede observar el comportamiento de ácidos alifáticos de distinto largo de cadena sobre carbón activado y sílice, siendo los ácidos (I) fórmico, (II) acético, (III) propiónico, y (IV) butírico.

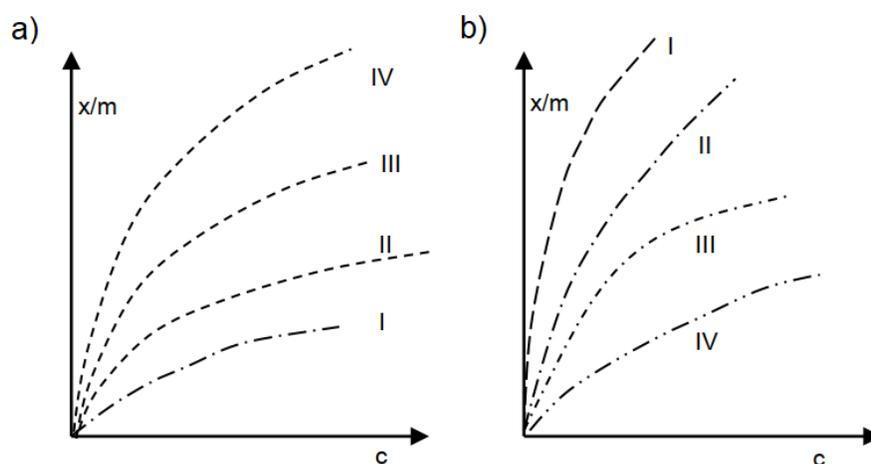


Figura 15: Efecto de la longitud de cadena en la adsorción de ácidos grasos sobre (a) carbón activado [mol/L de solución acuosa] y (b) SiO_2 [milimol/L de solución de tolueno].^[40]

3.3.4 Temkin

En 1941, Temkin desarrolló un análisis considerando que las interacciones laterales están ausentes y que se está en presencia de una superficie energéticamente heterogénea que puede dividirse en subregiones caracterizadas por diferentes entalpías de adsorción, en las cuales puede aplicarse la isoterma de Langmuir, suponiendo que el calor de adsorción decae

linealmente con el aumento del grado de cubrimiento. Este último es relacionado con la presión mediante la siguiente ecuación de la isoterma de Temkin:^[39]

$$\theta = A \cdot \ln(B \cdot p)$$

Donde la constante A es dependiente de la temperatura y B está relacionada con el calor de adsorción. Esta isoterma presenta aplicaciones en distintos campos, en particular en la adsorción de especies en electrocatálisis, ya que la superficie de un electrodo presenta heterogeneidades compatibles con las consideraciones previas y, aunque considera esta heterogeneidad de la superficie, no incluye las interacciones laterales.

3.2.5 Sips

En 1948, Robert Sips propone que la ecuación para la isoterma Langmuir-Freundlich representa mejor la isoterma de Freundlich en los límites de concentración o para bajos valores del parámetro de interacción K, describiendo fuertemente la heterogeneidad de la superficie de adsorción; esta expresión se conoce también como ecuación de Sips y se expresa como:

$$q = q_m \cdot \frac{(K \cdot c)^\alpha}{1 + (K \cdot c)^\alpha}$$

En esta ecuación, el exponente α es la medida del grado de heterogeneidad energética de la superficie y cuyos valores oscilan entre $0 < \alpha < 1$; aunque cuando $\alpha = 1$, esta isoterma se reduce a la de Langmuir, mientras que cuando $(K \cdot c)^\alpha < 1$, la isoterma se reduce a la de Freundlich (siendo $q = A \cdot c^\alpha$).

En la expresión de la isoterma de Langmuir-Freundlich puede incorporarse el efecto del pH, ofreciendo también la flexibilidad de un modelo empírico con las bases de la isoterma de Langmuir, y se emplea frecuentemente para modelar las interacciones entre metales y ácidos húmicos, así como para analizar la distribución de las energías de adsorción de compuestos orgánicos sobre distintos tipos de carbones.

3.2.6 Redlich-Peterson

Esta isoterma, propuesta en 1959 por los investigadores O. Redlich y D.L. Peterson, tiende a corregir algunas imprecisiones en las isotermas de Langmuir y Freundlich cuando se estudian distintos sistemas, siendo una combinación de ambos modelos y correspondiéndose a un proceso de adsorción en una monocapa no ideal, resultando en la forma matemática siguiente:

$$q_e = q_m \cdot \frac{K_{RP} \cdot c_e}{1 + (K_{RP} \cdot c_e)^\alpha}$$

donde K y α son los parámetros de esta isoterma que juegan un papel similar a los presentes en la isoterma de Sips.

3.3 Técnicas Cuantitativas

En orden de seguir la cinética de la reacción, son necesarias ciertas técnicas cuantitativas, las cuales dependen, a grandes rasgos, del compuesto que se esté evaluando en la fase líquida. En el caso de la CIP, que es un compuesto orgánico, las más utilizadas son:

3.3.1 Espectrofotometría Ultravioleta – Visible [UV-Vis]

La espectroscopía de absorción Ultravioleta-Visible es una técnica que estudia la absorción por parte de la materia, en particular aquellas radiaciones comprendidas en las zonas UV y Vis (100-700 nm) del espectro electromagnético, informando sobre las diferencias de energía entre los niveles electrónicos involucrados. La absorción de la radiación suele estar asociada a las transiciones de electrones en las últimas capas, y se produce cuando el fotón con la energía adecuada choca con un electrón que absorbe esa energía para promocionarse a un nivel electrónico superior, obteniéndose un estado excitado.

Estas transiciones electrónicas en moléculas se presentan en forma de bandas, caracterizadas por la posición del máximo, su intensidad y su anchura; estas dependen de diferentes factores individualmente:

- Posición del máximo de la banda depende de la energía de la transición electrónica, y se suele reportar como λ_{max} .
- Intensidad de la banda puede expresarse como absorptividad molar (ϵ), la cual depende del cambio de distribución de las cargas eléctricas durante la transición.
- Anchura de la banda depende del número e intensidad de los componentes vibracionales de las transiciones correspondientes.^[38]

La absorbancia (A) es la cantidad de radiación absorbida por la muestra, y se define por la forma $A = -\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right)$ que la relaciona con la intensidad de luz transmitida (I_T) que llega al detector una vez que atraviesa la muestra, y la intensidad de luz incidente (I_0). La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración (C), dado que a mayor número de moléculas mayor será la interacción de la luz con ellas, y se puede cuantificar utilizando la ley de Lambert-Beer, que adiciona además el camino óptico (b) y la absorptividad molar (ϵ) como constante de proporcionalidad (1/cm.M):

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

3.3.2 Cromatografía Líquida

La cromatografía líquida es una técnica de separación en la que la fase móvil es un líquido, donde se disuelven los iones o moléculas de la muestra; se usa comúnmente en trabajos de escala preparativa para purificar y aislar algunos componentes de una mezcla.

Se lleva a cabo en una columna o un plano (según el caso), a través de la cual pasara la muestra con el líquido móvil, y que se rellena con una fase estacionaria compuesta por partículas de forma irregular o esférica. Debido a las diferencias en el intercambio iónico, la adsorción, la partición o el tamaño, diferentes solutos interactuarán con la fase estacionaria en diferentes grados y, por lo tanto, se puede lograr la separación de los compuestos y determinar el tiempo de tránsito de los solutos a través de la columna utilizando estas diferencias.

Cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC): Es una forma de cromatografía en columna que bombea una mezcla de analito en un solvente a alta presión a través de una columna con material de relleno cromatográfico, esta muestra es transportada por una

corriente de gas portador en movimiento. El tiempo de retención de la muestra variará según la interacción entre la fase estacionaria, las moléculas que se analizan y el solvente utilizado, y a medida que la muestra pasa a través de la columna, interactúa entre las dos fases a diferente velocidad, principalmente debido a las diferentes polaridades de los analitos, donde aquellos con menor interacción con la fase estacionaria o mayor interacción con la fase móvil saldrán de la columna más rápido.

La HPLC tiene la capacidad de separar, identificar y cuantificar compuestos que están presentes en cualquier muestra que se pueda disolver en un líquido en concentraciones de trazas tan bajas como partes por billón. La instrumentación principal de un sistema de HPLC incluye:

- La columna que contiene el material de relleno específico necesario para efectuar la separación (fase estacionaria).
- El depósito contiene el solvente (fase móvil). Suele haber un mínimo de dos depósitos en un sistema, cada uno con capacidad para 1.000 mL de solvente y equipado con un difusor de gas a través del cual se puede burbujear helio (carrier), este puede ser reemplazado por nitrógeno también.
- La bomba de alta presión genera un flujo específico de la fase móvil y, aunque todavía es posible la inyección manual de muestras, actualmente este aspecto está completamente automatizado.
- El sistema inyector introduce el solvente en una corriente de fase que lleva la muestra a la columna de alta presión (hasta 400 bar).
- El detector se emplea para ver las bandas de compuestos separadas a medida que eluyen de la columna de alta presión, la información se envía desde el mismo a una computadora que genera el cromatograma.

Cromatografía líquida de rendimiento ultra alto (uHPLC): mientras que la HPLC estándar generalmente usa partículas de columna con tamaños de 3 a 5 μm y presiones de alrededor de 400 bar, la uHPLC usa columnas especialmente diseñadas con partículas de hasta 1,7 μm de tamaño, y trabaja a presiones superiores a 1.000 bar. La principal ventaja de una uHPLC es su velocidad, estos sistemas son más rápidos, más sensibles y dependen de volúmenes más pequeños de solventes orgánicos que la HPLC estándar, lo que da como resultado la

capacidad de procesar más muestras en menos tiempo; aunque si los sistemas funcionan a presiones típicas superiores a 800 bar, las columnas se degradan más rápidamente.^[41]

3.4 Experimentos de Adsorción

3.4.1 Procedimiento

En vías generales, la forma de proceder en estos experimentos según varios autores es la siguiente: en primer lugar, preparan una solución madre de concentración a elegir (usualmente entre 500 y 1.000 mg/L o ppm) de CIP, disolviendo una masa de clorhidrato del mismo en agua desionizada, para que a partir de esta solución madre se preparen las soluciones de trabajo con las concentraciones de interés. En el siguiente paso, los experimentos de adsorción los realizan preparando soluciones de trabajo de CIP con diferentes temperaturas, niveles de pH y concentraciones iniciales de la misma, con la finalidad de encontrar los parámetros para los cuales la adsorción sea más efectiva. Después suelen utilizar el método de equilibrio por lotes (o batch) para llevar a cabo el proceso de eliminación adsorptiva de CIP de soluciones sintéticas, evaluándose su cinética de adsorción, agregando una proporción 1:1 de mg de adsorbente a mL de solución de CIP de concentración constante a una temperatura fija. Todos los sistemas de adsorción se agitan continuamente a velocidad constante (dependiendo del experimento, algunos autores trabajan cerca de 300rpm, por ejemplo) monitoreando hasta diferentes tiempos de contacto, y recolectando mediante filtrado a cada tiempo para determinar la concentración de CIP de las soluciones sintéticas tratadas mediante espectrofotometría UV-Vis a la longitud de onda máxima de 276 nm, para finalmente estimar la capacidad de adsorción que tiene el adsorbente en cuestión.^{[42][43][44]}

3.4.2 Cinéticas

La capacidad de adsorción (q_e [mg/g]) se calcula teniendo en cuenta la concentración de antibióticos al inicio y en el tiempo t (C_0 y C_t , respectivamente, en [mg/L]), el volumen de la solución de antibióticos (V [L]) y la masa de adsorbentes (m [g]), de acuerdo con la ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \text{ [mg/g]}$$

Mientras que la eficiencia de eliminación, que permite evaluar la efectividad del proceso de adsorción, se estima utilizando la siguiente ecuación:

$$R = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \cdot 100 \text{ [%]}$$

Existen cuatro modelos diferentes que permiten ajustar la cinética de adsorción que ocurren en los diferentes experimentos:

- Pseudo Primer Orden (PFO): $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t$
- Pseudo Segundo Orden (PSO): $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot Q_e^2)} + \frac{t}{Q_e}$
- Difusión Intra-Partícula (IPD): $Q_t = k_i \cdot t^{\frac{1}{2}} + I$
- Difusión de Película Líquida (LFD): $\ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right) = -k_{lf} \cdot t + A$

En estas ecuaciones, los diferentes parámetros se pueden calcular a partir de las pendientes e intersecciones de sus graficas respectivas, a excepción de Q_t que es experimental. Dichos parámetros se definen a continuación: Q_e y Q_t [mg/g] son la cantidad adsorbida de antibióticos en el equilibrio y en el tiempo t ; k_1 [1/h], k_2 [g/mg.h], k_i [mg/g.min^{1/2}] y k_{lf} [1/min] son las constantes de velocidad de los modelos de adsorción respectivos; I [mg/g] es una constante que describe el espesor de la capa límite y A es una constante adimensional del modelo LFD.^[38]

Elessawy et al.^[45] investigaron sobre el proceso de adsorción de la CIP en nanocompuestos funcionales de fullereno magnético (FMFN) mediante tres modelos cinéticos de difusión intra-partícula, pseudo-primer y pseudo-segundo orden, calculando las capacidades de sorción, las constantes de velocidad de reacción y, finalmente, los coeficientes de correlación lineal (R^2) para ellos. El ajuste lineal para este proceso de adsorción resultó en conformidad con el modelo de difusión intra-partícula, mecanismo que se describió en las siguientes etapas:

- 1) Transporte de moléculas de CIP en la solución a granel.
- 2) Difusión de película de estos solutos en la capa límite o difusión de moléculas cargadas desde la solución a granel a la superficie externa del adsorbente.
- 3) Transferencia de moléculas cargadas de CIP a los poros y sitios activos intra-particulares del adsorbente.
- 4) Difusión a través de pequeños poros del adsorbente, reacción de unión química de las moléculas de CIP que fue seguida por la adsorción de equilibrio final.

Fan et al.^[46] realizaron estudios cinéticos a una temperatura de 25°C, en donde las fibras crudas de raíces aéreas de *Ficus banyan*, utilizadas como bio-plantilla, se mantuvieron en contacto con una solución 60 ppm de CIP durante 48 horas, tomándose muestras periódicamente, para filtrarlas y determinar sus contenidos de CIP. La cantidad de CIP adsorbida en dichas fibras en el tiempo t , es decir Q_t , se determinó mediante un análisis de los modelos cinéticos, y sus resultados experimentales se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden. Hu et al.^[43] estudiaron el mecanismo de adsorción de CIP en un adsorbente de biocarbón utilizando estos modelos, obteniendo un mecanismo diferenciado regido tanto por la difusión de película líquida como la intra-partícula.

Najafpoor et al.^[44] estudiaron la cinética de la adsorción de la CIP en NP de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, cuyos resultados podemos ver en los diagramas de cinética resultantes presentados en la Figura 16. Según los coeficientes de determinación correspondientes, la tasa de adsorción de la CIP sigue el modelo de pseudo-segundo orden, implicando que las moléculas de CIP se unen a los sitios activos de estas NP con una relación estequiométrica de 1:2. Este modelo asume que pueden ocurrir dos reacciones, siendo la primera más rápida, alcanzando rápidamente el equilibrio, y la segunda más lenta, por lo que progresa durante más tiempo, ambas pueden ocurrir en serie o en paralelo. Dichos datos cinéticos se analizaron también utilizando el modelo de difusión intra-partícula, obteniendo un resultado similar al anterior según el valor R^2 , aunque al no pasar por el origen, implica que el paso de difusión intra-partícula no es el único paso de velocidad de control.

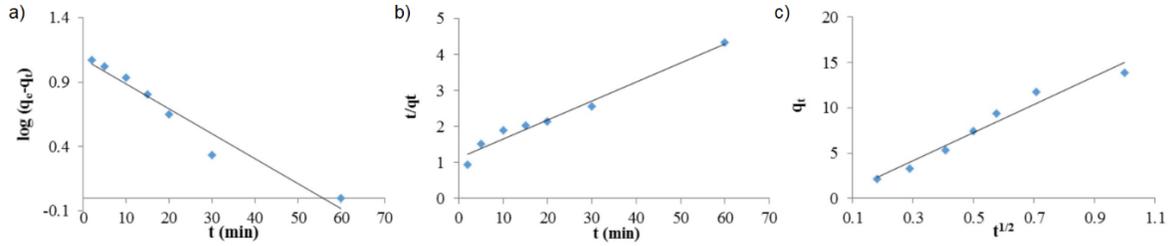


Figura 16: Gráficos relacionados con los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (a), pseudo-segundo orden (b) y difusión intrapartícula (c).^[44]

3.4.5 Isotermas

Los datos de equilibrio de adsorción obtenidos de los experimentos se representan mediante ecuaciones isotérmicas que ofrecen una base teórica para los mecanismos de adsorción, la afinidad y las propiedades superficiales de los adsorbentes. Las isotermas de adsorción están representadas por la curva que da la capacidad de adsorción en el equilibrio q_e [mg/g] en función de la concentración en el equilibrio C_e [mg/L].

Para analizar los datos experimentales se suelen considerar los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin, como en los experimentos de Zhou et al.^[42], Hu et al.^[43] y Fan et al.^[46], siendo la tercera menos habitual que las dos primeras, por otro lado se reportan también casos excepcionales como en el trabajo realizado por Bizi y El Bachra^[47], donde explican lo inadecuado del modelo de Langmuir para superficies heterogéneas como las de unas arcillas de esmectita, proponiendo entonces el modelo de Sips que resultó ajustar muy bien con sus datos experimentales, describiendo luego de manera aproximada esta isoterma distinguiendo tres regiones en particular:

- Adsorción con alta energía relativa representada por un ascenso vertical en la isoterma debido a fuertes interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente, que toman la forma de intercambio de cationes en compensación de carga con la CIP.
- Adsorción creciente representada por una isoterma curva. La forma de la isoterma en esta ubicación caracteriza la presencia de zonas con energías superficiales heterogéneas. La mayoría de las interacciones en esta área ocurren entre los bordes de la arcilla y la CIP,

y dado el pH de la suspensión, los mecanismos de reacción son principalmente fuerzas físicas de van der Waals (dispersión) y enlaces de hidrógeno.

- Adsorción constante en la que la isoterma alcanza una meseta que caracteriza el llenado con una sola capa de CIP.

Los análisis de Elessawy et al.^[45] sobre FMFN emplearon los modelos de Langmuir y Freundlich dado que sus datos de equilibrio obtenidos a diferentes temperaturas encajan perfectamente con ellos. Por un lado, el modelo de Langmuir presentó valores de R^2 muy cercanos a 1 y la alta capacidad de adsorción indicó una alta interacción electrostática entre las moléculas de CIP y los sitios del nanocompuesto, destacando también que los valores de R_L fueron más altos a bajas temperaturas, indicando que el proceso de adsorción tiende a ser de naturaleza química más que física. Por otro lado, este proceso de adsorción en el nanocompuesto fue favorable utilizando también el modelo de Freundlich, mientras que los valores de $1/n$ expresaron más heterogeneidad a medida que los valores se acercaban a cero.

3.5 Efecto del pH en el Proceso de Adsorción

La máxima eliminación de un fármaco tiene lugar a un pH óptimo, dado que es uno de los parámetros más efectivos en los procesos de adsorción, controlando la naturaleza de la superficie del adsorbente y las interacciones adsorbato-adsorbente. En el caso de la CIP, que tiene propiedades anfóteras, puede existir en tres formas diferentes mencionadas anteriormente en este trabajo: a pH bajo en forma de catión, a pH alto en forma de anión y entre pH de 6,1 y 8,7 en forma de zwitterión. El valor óptimo de pH para este proceso depende del Punto de Carga Cero (PZC) del adsorbente y el valor del pKa del compuesto farmacéutico respectivo. En el caso de la CIP, a un pH por debajo del PZC, la superficie del adsorbente se encuentra cargada positivamente, por lo que puede haber fuertes atracciones electrostáticas entre la superficie del adsorbente con carga positiva y el grupo carboxilo con carga negativa en la CIP zwitteriónica.

Recordemos que el Punto de Carga Cero es el valor de pH para el cual la carga neta de superficie de un adsorbente es igual a cero, bajo determinados parámetros como temperatura ambiente, presión aplicada y composición de la solución acuosa. Este valor se define a partir

de las características de un adsorbente y, partiendo de este punto de vista, si el pH está por debajo del valor PZC, la carga superficial del adsorbente será positiva y los aniones pueden ser adsorbidos, por el contrario, si el pH está por encima del valor PZC, la carga superficial será negativa y los cationes pueden ser adsorbidos. Este valor se puede deducir a partir del valor de pH en el que una suspensión floccula rápidamente o de aquél en el que la movilidad electroforética de la partícula desaparece. Cabe destacar que puede ser expresado por otras variables, aunque es el pH una de las más ejemplares.^[48]

Para el estudio del efecto del pH, los experimentos de adsorción por lotes de varios autores fueron realizados en diferentes condiciones de pH (entre 2,0 y 12,0) con una concentración inicial fija definida para todos; utilizando hidróxido de sodio y ácido clorhídrico diluidos para ajustar el pH requerido (previo al agregado del adsorbente a estudiar). De manera similar a los ensayos estándar de adsorción, recogieron y filtraron las muestras al alcanzar el equilibrio de adsorción y, mediante el método UV-Vis, se determinaron las concentraciones de CIP a fin de estimar en cuál de todos los pHs se dio la adsorción más eficiente.^{[43][46][49]} Las diferentes interacciones que se pudieron observar a distintos pHs sobre FMFN en el trabajo de Elessawy et al.^[45] fueron:

- pH < 6,0: las superficies de FMFN estarían rodeadas por numerosos iones de hidronio que compiten con la CIP por los sitios activos, además de aumentar la tasa de protonación de los grupos amina de la CIP que aumentan secuencialmente su solubilidad y disminuyen su velocidad de adsorción.
- pH = 6,0: las NP internas de Fe₃O₄ del nanocompuesto se conectan a la superficie, lo que somete una superficie oxidada que provocaría una baja energía de enlace con la CIP catiónica. Este fue el pH óptimo que seleccionaron para eliminar la CIP, debido principalmente a que las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente tienen cargas opuestas, lo que incrementa en gran medida la tasa de eliminación.
- 6,0 < pH < 6,4: ocurre una repulsión entre la CIP catiónica y el nanocompuesto, debido a que el Fe₃O₄ interno a este pH tiene una carga neta positiva (el punto de carga cero del Fe₃O₄ resultó entre 6,0 y 6,4).

- $\text{pH} > 8,7$: la CIP existe como anión debido a la desprotonación de sus grupos carboxilo y la carga superficial de FMFN disminuyó debido a la desprotonación de oxígeno y más grupos $-\text{COOH}$, por lo que la repulsión entre la CIP aniónica y el adsorbente aumenta.

Adicionalmente, otras variables modifican la eficiencia de adsorción, destacándose entre ellas la superficie específica, el tamaño y la uniformidad de poro en los materiales adsorbentes, así como el tiempo total de contacto adsorbente-adsorbato y las concentraciones tanto del adsorbente como inicial del fármaco.^{[44][45][46][49]}

Shang et al.^[50] informaron que la adsorción de CIP en partículas de biocarbón derivadas de residuos de hierbas aumentó del 36 al 100 % al aumentar la dosis de adsorbente de 25 a 500 mg en 25 ml de solución de trabajo, justificando tal observación en que el aumento de la dosis de adsorbente a un nivel constante de adsorbato es equivalente a aumentar el número de sitios activos disponibles para la adsorción del mismo número de moléculas de CIP.

Capítulo 4

Conclusiones

Esta revisión resumió el trabajo de investigación de estos últimos años en el campo de la síntesis y empleo de materiales biomórficos metálicos, principalmente evocado a la eliminación de un CE como lo es la CIP, cuya presencia en el medio ambiente ha sido motivo de investigación por ser detectado con mayor frecuencia y que tiene una alta solubilidad acuosa en diversas condiciones de pH, así como una mayor estabilidad en los sistemas de suelo y aguas residuales.

Una de las técnicas más implementada para la remoción de CIP resulta ser la adsorción, utilizando recientemente como adsorbentes óxidos preparados a partir de una matriz biológica, la cual permite obtener un sólido con túneles y porosidad de diversos tamaños, siendo estos materiales verdes y fáciles de obtener. En el proceso de preparación, la estructura del material le proporciona una condición estable y controlable para guiar el ensamblaje de óxidos nanoestructurados, pudiendo replicar las estructuras características o incluso las funcionalidades de los materiales biológicos. La naturaleza de estas plantillas biológicas influye de manera significativa en la estructura, forma, tamaño y morfología de los óxidos sintetizados por estos métodos.

Asimismo, el bio-modelado es una herramienta que invoca a la imaginación de varios grupos de investigación, permitiendo liberarse de razonamientos cerrados a una sola disciplina, lo que abre todavía más el camino a iniciativas multidisciplinarias. Esto último permitiría pulir y mejorar aún más sobre las posibles limitaciones de estas técnicas, encontrando maneras de estabilizar la utilización de esta tecnología y resultando en procesos más eficientes de remoción de contaminantes; los desechos industriales, pese a su limitada capacidad de absorción, podrían ser potenciales adsorbentes de bajo costo.

Dado que los tratamientos de aguas residuales actuales no son eficientes para eliminar muchos de estos CE, además de no estar regulados en ninguna normativa, resulta necesario entonces implementar y combinar tecnologías alternativas, contribuyendo así tanto a remover como a mitigar la magnitud de los efectos adversos que puedan provocar los CE sobre los recursos hídricos, la biota acuática y la salud humana.

Referencias Bibliográficas

- [1] Malacalza, L. (2013). *Ecología y ambiente*. Asociación de Universidades Grupo Montevideo y Universidad Nacional de La Plata. ISSN 2314-1743.
- [2] Barceló, D., & López de Alda, M. J. (2008). *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. Panel científico-técnico de Seguimiento de la Política de Aguas.
- [3] Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). *Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments*. *Producción + Limpia* 7 (2012) 52–73.
- [4] P.R. Vademécum (Buscador de medicamentos y drogas); disponible en: <https://ar.prvademedcum.com/>
- [5] PubChem (Buscador de compuestos químicos desde fuentes autorizadas); disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin>
- [6] Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., Matsuura, T. (2008). *Review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. *Desalination* 239 (2009) 229–246.
- [7] Rossner, A., Snyder, S., Knappe, D. (2009). *Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents*. *Water Research* 43 (2009) 3787–3796.
- [8] Rosal, R., Rodriguez, A., Perdigon, J.A., Petre, A., Garcia, E., Gomez, M.J., Aguera, A., Fernandez, A.R. (2009). *Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation*. *Water Research* 44 (2010) 578–588.
- [9] Buzea, C., Pacheco, I. I., Robbie, K. (2007). *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*. *Biointerphases* 2 (2007) MR17–MR71.
- [10] Farré, M., Barceló, D. (2012). *Introduction to the Analysis and Risk of Nanomaterials in Environmental and Food Samples*. *Comprehensive Analytical Chemistry* 59 (2012) 1-32.

- [11] Stegmayer, M. A. (2021). *Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores basados en fibras para reacciones de oxidación*. Tesis Doctoral, FIQ-UNL.
- [12] Liu, Z., Fan, T., Zhang, D., Gong, X., Xu, J. (2009). *Hierarchically Porous ZnO with High Sensitivity and Selectivity to H₂S Derived from Biotemplates*. *Sensors and Actuators B* 136 (2009) 499–509.
- [13] Xu, G., Zhang, X., Cui, H., Chen, Z., Ding, J., Zhan, X. (2016). *Preparation of Mesoporous SnO₂ by Solvothermal Method Using *Stahlianthus involucratus* Leaves and Application to n-Butanol Sensor*. *Powder Technology* 302 (2016) 283–287.
- [14] Erdogan, D. A., Ozensoy, E. (2017). *Hierarchical Synthesis of Corrugated Photocatalytic TiO₂ Microsphere Architectures on Natural Pollen Surfaces*. *Applied Surface Science* 403 (2017) 159–167.
- [15] Qian, J., Cao, Y., Chen, Z., Liu, C., Lu, X. (2016). *Biomimetic Synthesis of Cerium Oxide Nanosquares on RGO and their Enhanced Photocatalytic Activities*. *Dalton Transactions* 46 (2017) 547–553.
- [16] Stegmayer, M. A., Milt, V. G., Miró, E. E. (2020). *Biomorphic Synthesis of Cobalt Oxide and Ceria Microfibers. Their Application in Diesel Soot Oxidation*. *Catalysis Communications* 139 (2020) 105984.
- [17] Sun, B., Fan, T., Xu, J., Zhang, D. (2005). *Biomorphic synthesis of SnO₂ microtubules on cotton fibers*. *Materials Letters* 59 (2005) 2325–2328.
- [18] Qian, J., Chen, F., Zhao, X., Chen, Z. (2011). *China Rose Petal as Biotemplate to Produce Two-Dimensional Ceria Nanosheets*. *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 7149–7158.
- [19] Song, F., Su, H., Han, J., Lau, W. M., Moon, W.-J., Zhang, D. (2012). *Bioinspired Hierarchical Tin Oxide Scaffolds for Enhanced Gas Sensing Properties*. *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 10274–10281.
- [20] Hwang, K.-J., Kang, D., Lee, S., Hwang, C.-H., Kim, C., Kim, N., Jin, S., Lee, I.-H., Park, J.-Y. (2014). *Synthesis and Characterization of Hollow TiO₂ Fibers Using *Ceiba**

pentandra (L.) Gaertn. (kapok) as a Natural Template. *Materials Letters* 115 (2014) 265–267.

[21] Wang, T., Yu, Q., Kong, J. (2017). *Preparation and Heat-Insulating Properties of Biomorphic ZrO_2 Hollow Fibers Derived from a Cotton Template*. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 15 (2017) 472–478.

[22] Yang, D., Fan, T., Zhang, D., Zhu, J., Wang, Y., Du, B., Yan, Y. (2013). *Biotemplated Hierarchical Porous Material: The Positively Charged Leaf*. *Chemistry - A European Journal*, 19 (2013) 4742–4747.

[23] Bo, Y., Huang, B., Zhang, Y., Wang, J., Lau, W. M., Zheng, Z. (2014). *Controlled Growth of Biomorphic CuO via an One-Step Thermal Decomposition on Biotemplates*. *Powder Technology* 264 (2014) 396–400.

[24] Sun, M., Li, T., Zhang, Z., Wang, N., Xie, A., Lv, X., Wang, Y., Wu, F., Wang, M. (2012). *Natural Biological Template for ZnO Nanoparticle Growth and Photocatalytic Dye Degradation under Visible Light*. *RSC Advances* 5 (2012) 84406–84409.

[25] Zhu, S., Zhang, D., Gu, J., Xu, J., Dong, J., Li, J. (2009). *Biotemplate Fabrication of SnO_2 Nanotubular Materials by a Sonochemical Method for Gas Sensors*. *Journal of Nanoparticle Research* 12(4) (2010) 1389–1400.

[26] Liu, Y., Lv, B., Li, P., Chen, Y., Gao, B., Lin, B. (2017). *Biotemplate-Assisted Hydrothermal Synthesis of Tubular Porous Co_3O_4 with Excellent Charge-Discharge Cycle Stability for Supercapacitive Electrodes*. *Materials Letters* 210 (2018) 231-234.

[27] Cao, J., Rambo, C. R., Sieber, H. (2004). *Preparation of Porous Al_2O_3 - Ceramics by Biotemplating of Wood*. *Journal of Porous Materials* 11 (2004) 163–172.

[28] Kochkina, N. E., Agafonov, A. V., Vinogradov, A. V. Karasev, N. S., Ovchinnikov, N. L., Butman, M. F. (2017). *Photocatalytic Activity of Biomorphic TiO_2 Fibers Obtained by Ultrasound-Assisted Impregnation of Cellulose with Titanium Polyhydroxocomplexes*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (2017) 5148–5155.

- [29] Qian, J., Chen, F., Wang, F., Zhao, X., Chen, Z. (2012). *Daylight Photocatalysis Performance of Biomorphic CeO₂ Hollow Fibers Prepared with Lens Cleaning Paper as Biotemplate*. Materials Research Bulletin 47 (2012) 1845–1848.
- [30] Zhang, T., Zhou, Y., Bu, X., Wang, Y., Zhang, M., Hu, J. (2014). *Fabrication of Biomorphic Al₂O₃ Ceramics with Hierarchical Architectures by Templating of Cotton Fibers*. Ceramics International 40 8 B (2014) 13703-13707.
- [31] Yan, S., Ma, S., Xu, X., Lu, Y., Bian, H., Liang, X., Jin, W., Yang, H. (2016). *Synthesis and Gas Sensing Application of Porous CeO₂-ZnO Hollow Fibers Using Cotton as Biotemplates*. Materials Letters 165 (2016) 9–13.
- [32] Hu, X., Wang, Y., Wu, R., Zhao, L., Wei, X., Zhao, Y. (2020). *Effects of Zirconia Crystal Phases on the Catalytic Decomposition of N₂O over Co₃O₄/ZrO₂ Catalysts*. Applied Surface Science 514 (2020) 145892.
- [33] Xu, Q., Tang, J., Shen, Y., Jin, L., Hu, X. (2015). *Hierarchical Porous TiO₂ Fabricated from Magnolia Grandiflora Petals Templates for the Immobilization and Electrical Wiring of Proteins*. Talanta 144 (2015) 6–12.
- [34] Li, X., Fan, T., Zhou, H., Chow, S.-K., Zhang, W., Zhang, D., Guo, Q., Ogawa, H. (2009). *Enhanced Light-Harvesting and Photocatalytic Properties in Morph-TiO₂ from Green-Leaf Biotemplates*. Advanced Functional Materials 19 (2009) 45–56.
- [35] Santos, S. C., Yamagata, C., Campos, L. L., Mello-Castanho, S. R. H. (2016). *Processing, Microstructure and Thermoluminescence Response of Biomorphic Yttrium Oxide Ceramics*. Ceramics International 42 (2016) 13291–13295.
- [36] Zhang, M., Zhang, X.-F., Deng, Z.-P., Huo, L.-H., Gao, S. (2018). *Synthesis and Characterization of Novel Hierarchical Metal Oxide Using Scallion Root as Biotemplate*. Materials Letters 223 (2018) 61-64.
- [37] Hall, S.R. (2009). *Biotemplated Syntheses of Anisotropic Nanoparticles*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 465 (2009) 335–366.

- [38] Gallegos, M. V. (2013). *Estudio del uso de óxidos de metales de transición obtenidos a partir del reciclado de pilas como fases activas y soportes en la remoción de compuestos orgánicos volátiles y otras aplicaciones*. Tesis Doctoral, FCE-UNLP.
- [39] Hodnett, B. K. (2000). *Heterogeneous Catalytic Oxidation: Fundamental and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds*. Wiley Ed.
- [40] Etchegoyen, M. A., Marino, D., & Capparelli, A. L. (2020). *Tópicos de Química y Fisicoquímica Ambiental: Agua, atmósfera y suelo, transferencia entre compartimientos y transformaciones*. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP).
- [41] Linde (Red de Empresa de Gas Industrial); disponible en: http://hiq.linde-gas.com/en/analytical_methods/index.html
- [42] Zhou, Y., Cao, S., Xi, C., Li, X., Zhang, L., Wang, G., Chen, Z. (2019). *A Novel Fe₃O₄/Graphene Oxide/Citrus Peel-derived Biochar Based Nanocomposite with Enhanced Adsorption Affinity and Sensitivity of Ciprofloxacin and Sparfloxacin*. *Bioresource Technology* 292 (2019) 121951.
- [43] Hu, Y., Zhua, Y., Zhanga, Y., Lina, T., Zenga, G., Zhanga, S., Wanga, Y., Hea, W., Zhanga, M., Long, H. (2019). *An Efficient Adsorbent: Simultaneous Activated and Magnetic ZnO Doped Biochar Derived from Camphor Leaves for Ciprofloxacin Adsorption*. *Bioresource Technology* 288 (2019) 121511.
- [44] Najafpoor, A.A., Sani, O.N., Alidadi, H., Yazdani, M., Navaei Fezabady, A.A., Taghavi, M. (2019). *Optimization of Ciprofloxacin Adsorption from Synthetic Wastewaters Using γ -Al₂O₃ Nanoparticles: An Experimental Design Based on Response Surface Methodology*. *Colloid and Interface Science Communications* 33 (2019) 100212.
- [45] Elessawy, N. A., Elnouby, M., Gouda, M.H., Hamad, H.A., Taha N.A., Gouda M., Mohy Eldin, M.S. (2019). *Ciprofloxacin Removal Using Magnetic Fullerene Nanocomposite Obtained from Sustainable PET Bottle Wastes: Adsorption Process Optimization, Kinetics, Isotherm, Regeneration and Recycling Studies*. *Chemosphere* 239 (2020) 124728.

- [46] Fan, H., Ma, Y., Wan, J., Wang, Y., Li, Z., Chen, Y. (2019). *Adsorption Properties and Mechanisms of Novel Biomaterials from Banyan Aerial Roots via Simple Modification for Ciprofloxacin Removal*. *Science of the Total Environment* 708 (2020) 134630.
- [47] Bizi, M., El Bachra, F.E. (2019). *Evaluation of the Ciprofloxacin Adsorption Capacity of Common Industrial Minerals and Application to Tap Water Treatment*. *Powder Technology* 362 (2020) 323-333.
- [48] Sposito, G. (1998). *On Points of Zero Charge*. *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 2815–2819.
- [49] Dhiman, N., Sharma, N. (2019). *Removal of Pharmaceutical Drugs from Binary Mixtures by Use of ZnO Nanoparticles (Competitive Adsorption of Drugs)*. *Environmental Technology & Innovation* 15 (2019) 100392.
- [50] Shang, J. G., Kong, X. R., He, L. L., Li, W. H., Liao, Q. J. H. (2016). *Low-Cost Biochar Derived from Herbal Residue: Characterization and Application for Ciprofloxacin Adsorption*. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13 (2016) 2449–2458.